

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии Российской академии наук

На правах рукописи

Истакова Ольга Ивановна

**ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОРФИНА МАГНИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАЛЛОПОРФИНОВ**

1.4.6 – Электрохимия

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
кандидат химических наук Конев Д.В.,  
доктор физико-математических наук,  
профессор Воротынцев М.А.

Черноголовка – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Сокращения и условные обозначения.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Свойства электроактивных материалов на основе проводящих полимеров (обзор литературы).....	14
1.1. Проводящие полимеры и модифицирующие электроактивные покрытия на их основе.....	14
1.2. Свойства порфирина и его металлокомплексов.....	24
1.3. Введение порфиринового макроцикла в электроактивную матрицу.....	30
1.4. Основные направления использования порфиринсодержащих материалов.....	33
1.5. Заключение.....	41
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	43
2.1. Электрохимические методы получения покрытий и определения их характеристик.....	43
2.1.1. Подготовка растворителей, реагентов, электролитов и электродов.....	43
2.1.2. Электрополимеризация порфина магния и редокс-отклики полипорфиновых покрытий.....	47
2.1.3. Определение количественных характеристик процессов электрополимеризации и электроактивности получаемых полимерных покрытий.....	48
2.2. Спектроэлектрохимические измерения.....	49
2.3. Электрохимическое пьезокварцевое микровзвешивание.....	52
2.4. Методы изучения характеристик полипорфиновых покрытий.....	57
2.4.1. Спектроскопия в УФ-видимой области.....	57
2.4.2. ИК-спектроскопия.....	57
2.4.3. Микроскопические методы (сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия).....	58
2.4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	58
2.4.5. Метод <i>in situ</i> измерения зависимости удельной электропроводности тонкой электроактивной пленки на поверхности электрода в контакте с раствором электролита от потенциала электрода.....	59
Глава 3. Электрополимеризация порфина магния и характеристики получаемого полипорфинового продукта.....	65
3.1. Зависимость процесса электрополимеризации порфина магния от условий его проведения.....	65

3.1.1. Различные органические растворители .....	65
3.1.2. Влияние протон-акцепторной добавки.....	80
3.1.3. Влияние режима полимеризации .....	89
3.1.4. Электрополимеризация порфина магния на вращающемся дисковом электроде с кольцом (ВДЭК).....	98
3.2. Определение количества связей между мономерными звеньями внутри полипорфина магния. Зарядовый баланс в ходе процесса электрополимеризации ....	105
3.2.1. Спектроэлектрохимия .....	106
3.2.2. Комбинация спектроэлектрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания.....	108
3.3. Выводы .....	124
Глава 4. Постмодификация пленок полипорфина магния .....	126
4.1. Замена иона Mg(II) в полипорфине магния методом ионного обмена .....	126
4.1.1. Деметаллирование мономерных звеньев порфина магния в составе полимерного покрытия для получения безметаллического полипорфина рН <sub>2</sub> P.....	126
4.1.2. Реметаллирование безметаллического полипорфина рН <sub>2</sub> P методом препаративной обработки солями металлов (Co, Mn, Fe, Cu) .....	131
4.1.3. Электрохимически индуцированный ионный обмен внутри полипорфиновой пленки (Co, Mn, Fe, Cu).....	136
4.1.3.1. Получение полиметаллопорфинов в жестких условиях (в концентрированных растворах солей металлов) .....	136
4.1.3.2. Получение полиметаллопорфинов в мягких условиях (в разбавленных растворах солей металлов).....	146
4.2. Окислительная трансформация полипорфиновых и полиметаллопорфиновых пленок .....	151
4.3. Электропроводность полипорфиновых и полиметаллопорфиновых пленок.....	165
4.4. Выводы .....	167
Глава 5. Использование полиметаллопорфиновых покрытий для потенциальных практических приложений .....	168
5.1. Полипорфиновые пленки в качестве псевдоемкости суперконденсаторов .....	168
5.2. Электрокаталитическая активность полиметаллопорфинов в процессе восстановления кислорода .....	176
5.3. Полиметаллопорфиновые пленки в качестве чувствительного элемента сенсоров.....	179
5.3.1. Вольтамперометрические сенсоры .....	179

5.3.2. Гравиметрические сенсоры.....	186
5.4. Выводы .....	188
Заключение .....	189
Список литературы .....	191

## Сокращения и условные обозначения

$C$  – емкость (Ф);

$E$  – электродный потенциал (В);

$EQCM$  – электрохимическое пьезокварцевое микровзвешивание;

$F$  – постоянная Фарадея;

$GC$  – стеклоуглеродный электрод;

$I$  – сила тока (А);

$ITO$ -электрод – оптически прозрачный электрод, представляющий собой стеклянную пластину, покрытую с одной стороны электропроводным слоем смешанного оксида индия и олова;

$MgP$  – порфин магния;

$pMgP-I$  – полипорфин магния типа I;

$pMgP-II$  – полипорфин магния типа II;

$Q$  – заряд (Кл);

$R$  – сопротивление (Ом);

$t$  – время (с);

$TBAPF_6$  – гексафторфосфат тетрабутиламмония;

$TEABF_4$  – тетрафторборат тетраэтиламмония;

$TEAClO_4$  – перхлорат тетраэтиламмония;

$АН$  – ацетонитрил;

$АСМ$  – атомно-силовая микроскопия;

$ВДЭК$  – вращающийся дисковый электрод с кольцом;

$ДМСО$  – диметилсульфоксид;

$ДМФА$  – диметилформамид;

$ДХМ$  – дихлорметан;

$ИК$  – инфракрасная спектроскопия;

$НПВО$  – нарушенное полное внутреннее отражение;

$РФЭС$  – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

$СЭМ$  – сканирующая электронная микроскопия;

$ТГФ$  – тетрагидрофуран;

$ТФУК$  – трифторуксусная кислота;

$ХСЭ$  – хлоридсеребряный электрод сравнения  $Ag/AgCl$ ,  $KCl(нас)$ ;

$ЦВА$  – циклическая вольтамперометрия / циклическая вольтамперограмма

## Введение

### *Актуальность и степень разработанности темы исследования*

Порфириновые макроциклы и соединения на их основе привлекают большой интерес научного сообщества, что подтверждается возрастающим количеством публикаций многочисленных исследовательских групп в современной научной литературе. Поиск в Google Scholar дает более 800 тыс. ссылок; этим соединениям посвящена серия «The Porphyrin Handbook» из нескольких десятков томов [1]. Имеющийся интерес определяется оригинальными физико-химическими свойствами порфиринового макроцикла и его весьма высокой химической устойчивостью, благодаря чему соединения на основе порфиринов являются принципиальными элементами важнейших биологических систем, включая ферменты и фотосинтетический центр. Введение порфириновых единиц в матрицы сопряженных полимеров, молекулярные цепи которых состоят из чередующихся одинарных и двойных связей, позволяет скомбинировать свойства обеих систем и получить функциональные электрод-модифицирующие материалы.

С целью увеличения количества порфириновых макроциклов на единицу площади поверхности модифицированного электрода предпочтительнее использовать в качестве покрытий материалы, построенные непосредственно из порфириновых блоков, например, в виде соответствующего полимера. Для этого у мономерного порфиринового макроцикла не должны быть заблокированы заместителями периферийные атомы углерода макроцикла. Однако отсутствие заместителей приводит к высокой реакционной способности таких порфириновых макроциклов (называемых *порфинами*), что значительно усложняет синтез таких мономеров. Лишь относительно недавно в работах [2, 3] была предложена достаточно эффективная методика трехстадийного синтеза порфина с координированным ионом магния – порфина магния (MgP), что в значительной степени решило проблему синтетической доступности этого мономера. Дальнейшим этапом стала разработка первого в мире способа получения полимерной пленки на поверхности электрода, состоящей из ковалентно связанных между собой одинарными связями молекул порфина магния («полипорфин магния типа I», pMgP-I); получение осуществлялось посредством электроокисления соответствующего мономера [4]. Окислением pMgP-I был получен «полипорфин магния типа II» (обозначенный pMgP-II) [5], обладающий уникально широкой среди проводящих полимеров областью потенциалов электроактивности благодаря конденсированной структуре макроцепей. Таким образом, эти материалы сочетают уникальные свойства порфиринов с достоинствами сопряженных полимеров.

Объектом исследования диссертационной работы выступает полипорфин магния рMgP-I, представляющий собой электроактивный полимер, который в двух широких областях потенциала (отвечающих «р-» и «n-допированию») является электропроводящим, тогда как в промежуточном интервале потенциалов неэлектроактивен и не проводит электрический ток. Этот полимерный материал был получен и охарактеризован авторами работы [4], однако не было проведено систематического исследования влияния условий синтеза на свойства образующегося полимера. При этом установление закономерностей, определяющих взаимосвязь условий синтеза полипорфинов с их структурой и свойствами, необходимо для целенаправленного управления характеристиками образующегося продукта.

**Цель работы** состояла в установлении закономерностей электрохимического синтеза поли(металло)порфинов типов I и II для различных центральных ионов (рMgP-I и рMP-II, М = Mg, Ni, Co, Mn, Fe, Cu) и изучении перспектив их практических применений.

В соответствии с обозначенной целью решались следующие **задачи**:

- 1) изучение процесса электрополимеризации MgP в различных органических растворителях, в том числе с добавками акцепторов протонов;
- 2) установление наиболее вероятной структуры пленки полипорфина магния типа I (рMgP-I) путем определения редокс-эквивалента MgP в процессе его электроокисления спектроскопическим методом и методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (EQCM);
- 3) введение ионов переходных металлов в состав полипорфиновых покрытий типа I (рMP-I) методами ионного обмена реагентным и электрохимическим способами;
- 4) электрохимический синтез полиметаллопорфинов типа II (рMP-II) из соответствующих полимеров типа I (рMP-I);
- 5) исследование электрокаталитических свойств полиметаллопорфиновых покрытий в реакциях восстановления кислорода, апробация полиметаллопорфинов в качестве чувствительного элемента электрохимических сенсоров на сульфит- и бромат-анионы в водных средах, а также в качестве чувствительного элемента гравиметрического сенсора на пары этанола и воды;
- 6) оценка эффективности применения покрытий на базе полипорфинов кобальта в качестве псевдоемкости электрохимических суперконденсаторов.

**Научная новизна результатов работы**

1. Показано, что среди традиционно применяемых для электрополимеризации органических растворителей наиболее подходящим для синтеза полипорфина магния типа I (рMgP-I) из раствора мономера MgP является ацетонитрил, в растворах которого

равномерный рост толщины полимерного покрытия на поверхности электрода в потенциодинамическом и потенциостатическом режимах протекает с наибольшим выходом.

2. Установлена лимитирующая стадия процесса электроокисления порфина магния MgP в ацетонитриле – депротонирование  $\sigma$ -комплекса, образующегося при рекомбинации генерируемых электродом катион-радикалов.

3. Разработан оригинальный способ определения редокс-эквивалента порфина магния при электрополимеризации и выхода по току образующегося полимерного продукта рMgP-I посредством специальных алгоритмов расчета на основе комбинации результатов *in situ* методов спектроскопии электрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания. Их применение позволило установить, что число электронов, затраченных в ходе электрополимеризации (в расчете на мономерное звено порфина магния в составе электроактивного продукта на электроде), составляет  $2.3 \pm 0.1$ . Эта величина приводит к выводу о структуре полимера рMgP-I как состоящей в основном из цепей, в которых мономерное звено связано с соседними двумя одинарными связями ( $2 \bar{e}$ ), а дополнительное количество заряда ( $0.3 \pm 0.1$ )  $\bar{e}$  расходуется на зарядку звена полимерной цепи (при потенциале полимеризации) и образование меж- или внутримолекулярных сшивков.

4. Осуществлен процесс демеаллирования модифицирующих слоев полипорфина магния типа I (рMgP-I) путем его обработки раствором кислоты, что приводит к образованию на поверхности электрода полипорфина типа I в форме свободного основания (рН<sub>2</sub>P-I). Впервые предложен способ введения в порфиновые звенья полимера рН<sub>2</sub>P-I ионов *d*-металлов (Co, Fe, Mn, Cu), основанный на электрохимически индуцированном ионном обмене, осуществляемом при электрохимической поляризации полипорфина в форме свободного основания рН<sub>2</sub>P-I в растворах солей металлов в неводных растворителях. Получены и охарактеризованы электроактивные полимерные слои, построенные из непосредственно связанных металлопорфиновых макроциклов, содержащих ионы кобальта, марганца, железа или меди (полиметаллопорфины типа I: рMP-I, M = Co, Mn, Fe или Cu).

5. Получены количественные характеристики зарядового и массового обмена, протекающего в ходе электроокисления полиметаллопорфинов типа I (рMP-I) в полиметаллопорфины типа II (рMP-II) на поверхности электрода. Показано, что зарядовый баланс этой окислительной трансформации, а также спектральные характеристики получаемого продукта подтверждают гипотезу образования

конденсированных металлопорфиновых макроцепей типа «сшитая лента», имеющих три ковалентные связи между соседними циклами.

6. Показано, что полиметаллопорфины с центральными ионами кобальта, железа, марганца и меди демонстрируют электрокаталитические свойства в отношении водных растворов молекулярного кислорода, сульфит- и бромат-анионов, что определяет перспективы использования полиметаллопорфинов в качестве чувствительных элементов сенсоров и электрокатализаторов.

7. Установлено, что полипорфин кобальта типа II с конденсированной структурой (pCoP-II), используемый в качестве модифицирующих слоев на поверхности углеродных электродов симметричной ячейки суперконденсатора с неводным электролитом, демонстрирует высокие удельные значения емкости – до 121.5 Ф/г и плотности запасаемой энергии – до 28.5 Втч/кг в расчете на массу модифицирующего слоя.

#### ***Теоретическая значимость работы***

В работе сформированы представления о физико-химических закономерностях формирования полимерных покрытий pMgP-I, осажденных на поверхности электропроводящей подложки в процессе электроокисления мономера MgP из его ацетонитрильных растворов, установлено наиболее вероятное строение полимерных цепей. Разработан метод измерения редокс-эквивалента мономера в ходе его электрополимеризации и выхода по току полимерного электроактивного покрытия, основанный на комбинации спектроэлектрохимических и пьезокварцевых измерений, потенциально применимый для определения количества связей между мономерными звеньями для соединений, имеющих несколько способных к ковалентному связыванию реакционных групп. Предложен новый подход к получению полиметаллопорфиновых электроактивных покрытий, основанный на электрополимеризации синтетически доступного порфина магния MgP с последующей заменой центрального иона посредством электрохимически индуцированного ионного обмена.

#### ***Практическая значимость работы***

Предложен и апробирован способ электрополимеризации порфина магния MgP с повышенным выходом полимерного продукта pMgP-I путем введения в раствор для электрополимеризации добавки акцептора протонов (2,6-диметилпиридина).

Разработаны методики введения ионов переходных металлов (Co, Mn, Fe, Cu) в полипорфин типа I в форме свободного основания pH<sub>2</sub>P-I посредством процессов ионного обмена и электрохимически индуцированного ионного обмена, благодаря чему получены новые полиметаллопорфины кобальта, марганца, железа и меди типа I (pMP-I, M = Co, Mn, Fe или Cu).

Показаны перспективы использования полиметаллопорфинов в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода, а также в качестве основного компонента чувствительного элемента электрохимических сенсоров на сульфит-, бромат-анионы и гравиметрических сенсоров на пары этанола и воды.

#### ***Методология и методы, использованные в работе***

В рамках настоящей работы были предложены два способа введения ионов переходных металлов в уже сформированную безметаллическую полипорфиновую матрицу (pH<sub>2</sub>P-I) – как ионным обменом, так и электрохимически индуцированным ионным обменом; эти способы были применены для получения полипорфинов кобальта, марганца, железа и меди.

С целью определения числа связей между мономерными звеньями в составе полипорфина магния типа I (pMgP-I) был использован оригинальный спектроэлектрохимический метод в комбинации с электрохимическим пьезокварцевым микровзвешиванием. Для получения информации о природе растворимых продуктов электрополимеризации порфина магния, относительных скоростях их образования, а также о влиянии на их количество и состав гидродинамического режима был применен метод вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК). Для изучения физико-химических свойств полипорфиновых покрытий, а также их морфологических особенностей, использовались спектроскопия в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия и хронопотенциометрия. Для оценки электропроводящих свойств полипорфинов использовался методический прием, позволяющий хроноамперометрически определить удельную электропроводность полипорфинов на поверхности электрода в контакте с раствором электролита в зависимости от потенциала, т.е. степени окисления полимера.

#### ***Положения, выносимые на защиту:***

1. Процедура электроокисления порфина магния MgP в ацетонитрильном растворе с добавкой 2,6-диметилпиридина позволяет получать электродмодифицирующие пленки полипорфина магния с воспроизводимым, стабильным и интенсивным редокс-откликом.

2. Процесс электрополимеризации порфина магния в ацетонитрильном электролите при потенциале начала первой волны окисления мономера лимитируется стадией депротонирования промежуточного комплекса и приводит к образованию полимерного продукта, в котором порфиновые циклы связаны между собой одинарными ковалентными связями.

3. Полиметаллопорфины типа I различных *d*-металлов (pMP-I, M = Co, Mn, Fe или Cu) можно получать электрохимической обработкой электрода, модифицированного пленкой полипорфина в форме свободного основания (pH<sub>2</sub>P-I) в растворе соли соответствующего *d*-металла без использования повышенных температур и длительного времени обработки.

4. Полиметаллопорфины pMP-I (M = Co, Mn, Fe или Cu) могут быть преобразованы электроокислением в соответствующие полимеры типа II (pMP-II); они проявляют электрокаталитическую активность в реакциях восстановления молекулярного кислорода, бромат-аниона, окисления сульфит-аниона в нейтральных и щелочных водных растворах. Полипорфин кобальта pCoP-II обнаруживает перспективы применения в качестве псевдоемкостного слоя в электрохимических суперконденсаторах, а также в качестве активного материала гравиметрического сенсора на пары воды и этанола.

#### ***Степень достоверности и апробация результатов***

Достоверность результатов работы подтверждается стабильной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на современном сертифицированном оборудовании, согласованностью и непротиворечивостью результатов применяемых методов анализа, а также соответствием результатов с данными, имеющимися в научной литературе. Основные результаты работы неоднократно обсуждались на международных и российских конференциях: XXI, XXII, XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2014, 2015, 2016), X Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (2014), 65<sup>th</sup>, 66<sup>th</sup>, 67<sup>th</sup>, 71<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2014, 2015, 2016, 2020), XVIII Всероссийское совещание с международным участием «Новости электрохимии органических соединений» (ЭХОС-2014), International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM-2015, 2019), 4<sup>th</sup> International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS 2015), 10<sup>th</sup> International Frumkin Symposium on Electrochemistry (2015), Конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров (2015), Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (2015), 6<sup>th</sup> Baltic Electrochemistry Conference: Electrochemistry of Functional Interfaces and Materials (2016), XIII, XIV и XV Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (2016, 2018, 2020), III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (2016), VIII Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные

методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (2016), XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (2016), International Symposium «France – Russia 50 Years of S&T cooperation: chemistry and materials» (2016), International Conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» (2017), XII ECHEMS Meeting «Electrochemistry in ... ingenious molecules, surfaces and devices» (2017), XXVIII International Symposium on Metal Complexes «ISMEC 2017» (2017), Danube Vltava Sava Polymer Meeting (2017), Конференция с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента» (2019), VI и X Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2019, 2023), XV и XVII Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (2019, 2022), Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» (2019), Школа молодых ученых «Электроактивные материалы и химические источники тока» (2021), X Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники» (2022).

По материалам диссертации опубликовано 11 работ в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ для защиты кандидатских диссертаций, 10 из которых индексируются в базах данных RSCI, Scopus и Web of Science [6–16] и относятся к журналам категории K1 и K2, а также 43 тезиса докладов на конференциях.

Совместно с научными руководителями соискатель принимал участие в разработке учебного методического пособия «Электрохимический синтез полипорфина магния: эффекты состава раствора мономера» для студентов РХТУ им. Д.И. Менделеева, которое посвящено исследованию связи условий электрополимеризации и характеристик получаемых полимерных покрытий на примере электроактивных покрытий полипорфина магния [17].

#### ***Плановый характер работы***

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер АААА-А19-119061890019-5) с использованием ресурсов АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН и поддержаны грантами Российского Научного Фонда (проект № 14-13-01244), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-03-01119-А, № 16-03-00916-А) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (проект № 8644).

### ***Личный вклад соискателя***

Определение цели и задач работы, а также подбор методов исследования, обсуждение экспериментальных данных и подготовка публикаций выполнены соискателем совместно с научными руководителями. Экспериментальная часть работы, обработка полученных данных и анализ полученных результатов проведены лично соискателем.

Регистрация ИК-спектров образцов и квантово-механические расчеты выполнены при помощи сотрудников Отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и методом атомно-силовой микроскопии проведен в лаборатории Университета Бургундии и Франш-Конте, Франция. Обработка результатов этих анализов выполнена соискателем.

***Структура диссертации.*** Диссертационная работа изложена на 210 страницах, состоит из введения, пяти глав, основных выводов и заключения, списка литературы, включающего 219 библиографических наименований. Работа содержит 122 рисунка и 18 таблиц.

# Глава 1. Свойства электроактивных материалов на основе проводящих полимеров (обзор литературы)

## 1.1. Проводящие полимеры и модифицирующие электроактивные покрытия на их основе

В настоящее время большое количество исследований, описанных в научной литературе, посвящено проводящим полимерным материалам, последние принято подразделять на две группы: полимеры с ионной проводимостью и полимеры с электронной проводимостью [18]. Первую группу представляют твердые полимерные электролиты, вторую составляют редокс-полимеры, содержащие редокс-центры в разной степени окисления, между которыми осуществляется перенос электрона, а также электропроводящие полимеры, о которых далее пойдет речь.

Электропроводящие полимеры (*conducting polymers*, проводящие полимеры) – это органические полимеры с сопряженной системой  $\pi$ -связей, в которых электронная проводимость осуществляется за счет делокализованных по нескольким фрагментам полимерной цепи электронов или дырок [19]. В зависимости от степени заряжения полимерной матрицы такие материалы могут проявлять свойства от проводника до диэлектрика (рис. 1.1).

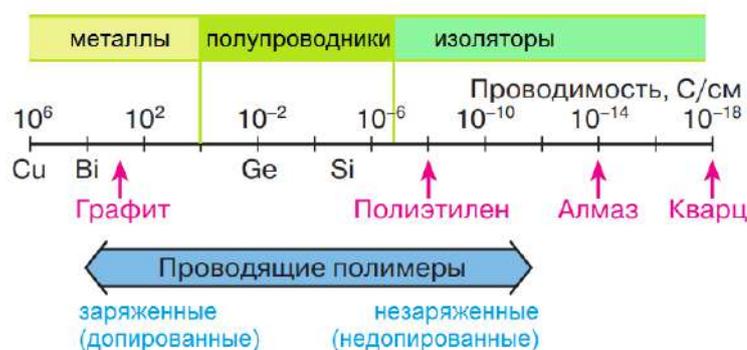


Рис. 1.1. Сравнение проводимости проводящих полимеров с проводимостью некоторых веществ [18, 20].

Основными представителями проводящих полимеров, наиболее широко освещаемыми в научной литературе, являются полиацетилен, полипиррол, политиофен, полианилин, поли-3,4-этилендиокситиофен, полипарафенилен и их производные (рис. 1.2).

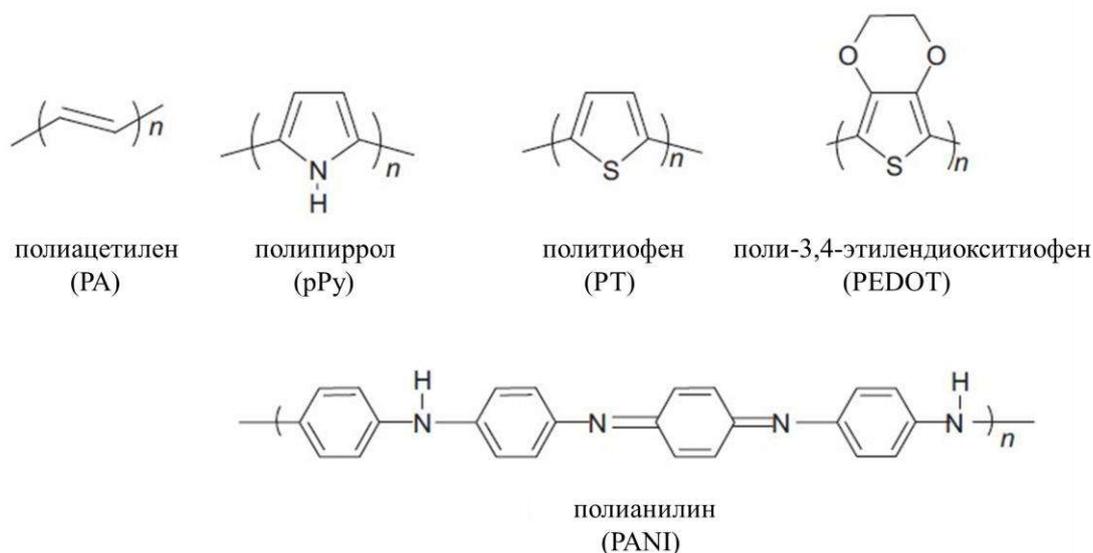


Рис. 1.2. Некоторые представители проводящих полимеров [21].

Получение проводящих полимеров в преобладающем количестве случаев основано на окислительной полимеризации соответствующих мономеров, наиболее существенное отличие которой от полимеризации соединений винилового ряда состоит в отсутствии цепных маршрутов роста молекулы полимера. При окислительной полимеризации необходима постоянная генерация активных частиц – катион-радикалов, которая на практике реализуется двумя путями – окислением сопряженного мономера на электроде пропусканием электрического тока или под действием стехиометрического количества реагента-окислителя.

1) Электрохимический синтез. Осуществляется посредством анодного окисления соответствующих электроактивных функциональных мономеров. Электроокислительная полимеризация применима для синтеза таких проводящих полимеров, как полипиррол, поли-3,4-этилендиокситиофен, полианилин, и многих других [22–25], на практике она реализуется, как правило, при использовании потенциостатического (при постоянном потенциале), гальваностатического (при постоянном токе) или потенциодинамического (при изменяемом токе и потенциале) режимов поляризации. Общий механизм реакции электроокислительной полимеризации представлен на рис. 1.3, при этом выделяют несколько стадий процесса [26–28]:

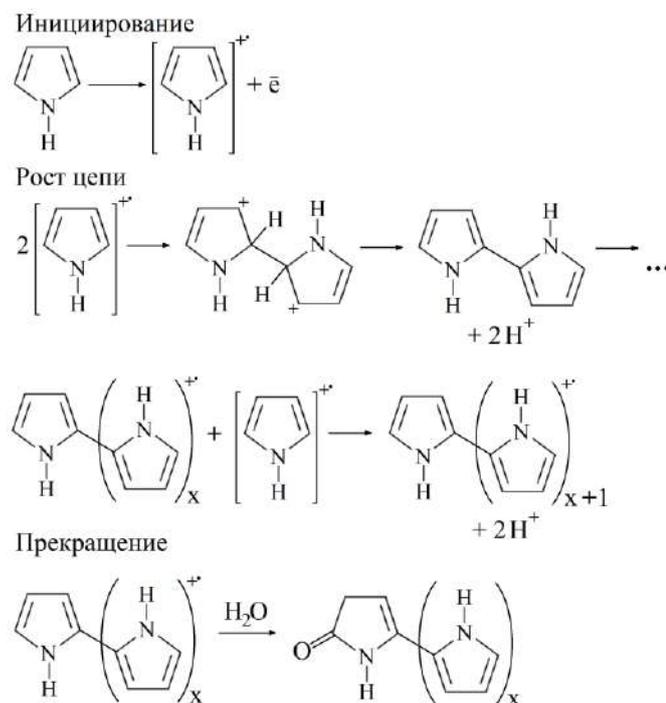


Рис. 1.3. Общий механизм процесса электроокислительной полимеризации на примере пиррола [26].

а) Стадия иницирования, подразумевающая образование катион-радикала посредством электрохимического окисления мономера;

б) Рост цепи посредством рекомбинации катион-радикалов (RR-путь) или катион-радикала с молекулой мономера (RS-путь), депротонирование полученных в результате рекомбинации промежуточных соединений с образованием димера, электрохимическое окисление димера с образованием другого «олигомерного» катион-радикала, соединение этого или подобных олигомерных катион-радикалов с мономерными катион-радикалами или незаряженным мономером и повторение стадии роста цепи с образованием в конечном счете полимера;

в) Прекращение роста цепи по причине истощения активных форм катион-радикалов в непосредственной близости от поверхности электрода и сопровождающих его окислительных (как показано для полипиррола на рис. 1.3) или других процессов разрыва цепи.

Электроокислительная полимеризация является универсальным способом получения проводящих полимеров, однако не все органические мономеры подвергаются ей. Это зависит от комбинации таких факторов, как стабильность катион-радикалов, генерируемых на начальном этапе, а также потенциалы их окисления. Почти во всех случаях, когда наблюдается удачная электроокислительная полимеризация, катион-радикалы высоко стабилизированы с помощью механизмов делокализации заряда, и электрохимическое окисление происходит достаточно легко. Основными

преимуществами электроокислительной полимеризации являются возможность получения тонких уже допированных электроактивных полимерных покрытий на поверхности электрода, возможность контроля толщины и скорости роста покрытия, высокая воспроизводимость структуры, химического состава и свойств, возможность варьирования в широких пределах и с высокой точностью окислительного потенциала электрода, а также широкий выбор типа допирующего аниона/катиона и полимеризационной среды, однако имеются сложности с отделением покрытия от поверхности электрода при необходимости, а также с постковалентной модификацией полимерной цепи [21]. Также во время роста толщины покрытия оно находится при высоком потенциале, что приводит к побочному процессу образования новых связей между олигомерами внутри покрытия, в том числе в «неправильных» положениях звеньев, например, 3 и 4 для молекул пиррола (рис. 1.3). Эти межмолекулярные связи и приводят к основному недостатку электрополимеризованных сопряженных систем – их практической нерастворимости. По этой причине метод электрополимеризации мономеров применим только в случае, когда целевой сопряженный олиго/полимер нужен в виде покрытия на поверхности электрода с целью производства сенсоров, электрокатализаторов и т.п.

2) Химический синтез. В случае химического окисления мономера окислитель и мономер находятся в одной фазе (в растворе), и получающиеся олигомеры находятся основную часть времени в незаряженном состоянии. Благодаря этому получаемые в результате твердофазные продукты состоят из отдельных линейных молекул, что позволяет растворять их в подходящей среде после отделения порошка от реакционного раствора. С другой стороны, они оказываются загрязнены, в частности, остатками реагентов и продуктами восстановления окислителя [29–31]. Кроме того, выбор собственно окислителя и полимеризационной среды имеет гораздо больше ограничений, чем в случае электроокисления (редокс-потенциал системы, растворимость в среде, легкость удаления посторонних веществ по окончании процесса), что делает химическое окисление менее гибким с точки зрения управления ходом процесса и, следовательно, свойствами конечного продукта. Так, для синтезированных химическим способом проводящих полимеров отмечаются сложности с контролем морфологии, проводимости, степени допирования и других характеристик, поскольку незначительные изменения температуры, концентрации и других факторов приводят к существенным различиям в свойствах полимерного продукта. Однако химический синтез позволяет получать проводящие полимеры в больших количествах (по сравнению с электрохимическим), как правило, в виде порошка или толстых пленок. Типичными окислителями процесса

химической полимеризации являются персульфат аммония и соли трехвалентного железа, преимущественно его хлорид [32].

В работах [26, 33] выделено еще несколько способов синтеза проводящих полимеров, таких как фотохимический способ, метатезисная полимеризация, эмульсионная полимеризация, твердотельная полимеризация, плазменная полимеризация, пиролиз, цепная полимеризация, метод включения, ступенчатая полимеризация, и т. д.

Проводящие полимеры демонстрируют уникальные комбинации свойств, благодаря которым широко используются в различных практических приложениях. Исключительной особенностью является способность проводящих полимеров обратимо переключаться между изолирующим и проводящим состоянием, непрозрачным и прозрачным, поглощающим и излучающим, расширенным и сжатом. Авторы работы [34] отмечают следующие основные характеристики проводящих полимеров:

1) Стабильность. Данная характеристика рассматривается с точки зрения изменения электропроводности проводящих полимеров. В работе [35] авторы разделяют стабильность проводящего полимера на стабильность, определяемую внешними, либо внутренними факторами. Внешними являются факторы окружающей среды, такие как водяной пар или кислород воздуха. Устойчивость системы в этом случае определяет восприимчивость заряженных дефектов, расположенных вдоль полимерной цепи, к атаке нуклеофилов, электрофилов или свободных радикалов. Если доминирующей является внешняя нестабильность, можно заключить полимер в барьерные материалы или получить материалы с более плотной морфологией, что будет препятствовать диффузии химических агентов в активные центры полимера. Внутренние факторы имеют место быть, если наблюдается существенное ухудшение проводимости материала с течением времени при его хранении в сухой и бескислородной среде [36]. Этот эффект имеет термодинамический характер и часто отражает необратимые химические реакции, которые происходят между заряженными участками полимерной цепи и допирующим противоионом или  $\pi$ -системой соседней нейтральной цепи. Общий эффект этих реакций заключается во введении насыщенных  $sp^3$ -дефектов вдоль полимерной цепи, которые нарушают сопряжение и уменьшают проводимость. Наиболее стабильными проводящими полимерами считаются полипиррол и полианилин и их производные, в то время как политиофен и его производные обладают меньшей стабильностью. Однако для полипиррола и поли (3-алкилтиофенов) в работе [35] отмечено, что продолжительный контакт с кислородом и повышенные значения температуры часто негативно влияют на их проводимость. Допированный полиацетилен, несмотря на высокую проводимость в инертной атмосфере, теряет ее на воздухе и считается нестабильным [37].

2) Механические свойства. Механические свойства проводящих полимеров, как правило, не самые высокие из-за отсутствия гибких связей в основной цепи полимера. Улучшить их можно, например, путем включения проводящих полимеров в непроводящие полимерные матрицы, такие как поливинилхлорид [38].

3) Оптические свойства. Оптические свойства проводящих полимеров напрямую связаны с электронной структурой, которая определяется химической структурой полимера. Они обусловлены разностью энергий между валентной зоной и зоной проводимости в сопряженном полимере; т.е. шириной запрещенной зоны, которая составляет от 0.5 до 3.0 эВ [39]. Характеристики поглощения проводящих полимеров можно изменять путем модификации молекулярной структуры; общие методы такой модификации предполагают введение электронодонорных и электроноакцепторных групп [40–43], а также изменения длины сопряжения (обычно путем введения стерических ограничений). Изменения в оптических свойствах проводящих полимеров обычно наблюдаются во время редокс-процесса. На рис. 1.4 приведена схема электрохимического процесса допирования на примере *p*-допирования политиофена, в ходе которого заряжая и разряжая полимер за счет редокс-процесса и переключая таким образом его между проводящим и изолирующим состояниями, можно изменять его цвет. На этой особенности построено множество практически востребованных устройств.

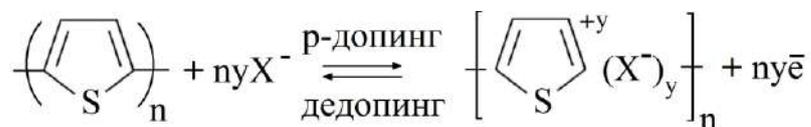


Рис. 1.4. Схематическое изображение процесса допирования политиофера [44].

В таблице 1.1 представлены цветовые характеристики некоторых проводящих полимеров в допированном и недопированном состоянии.

Таблица 1.1. Цвета некоторых проводящих полимеров [44].

Полимер	Цвет в недопированном состоянии	Цвет в допированном состоянии
Полипиррол	желтый	сине-фиолетовый
Поли(изотианафталин)	темно-синий	бледный желто-зеленый
Поли(2,2'-битиофен)	оранжево-красный	синий
Поли(дитиенотиофен)	красный	синий
Поли(3-метилтиофен)	фиолетовый	бледно-голубой

4) Электрические свойства. Несмотря на то, что проводимость в проводящих полимерах по меньшей мере на один порядок ниже, чем у металлов, способность к

переключению с проводящего состояния в состояние изолятора привели к некоторым уникальным приложениям проводящих полимеров, таких как молекулярные переключатели.

Данный комплекс свойств обусловил многочисленные возможности применения проводящих полимеров в широком спектре практических приложений. В работе [34] рассмотрено несколько таких приложений:

1) Светодиоды (Light-Emitting Diodes, LEDs) и светоизлучающие электрохимические элементы (Light-Emitting Electrochemical Cells, LECs)

Явление электролюминесценции подразумевает излучение света от материала при его возбуждении посредством электрического тока. Обнаружение электролюминесценции в сопряженных полимерах привело к многочисленным исследованиям в области разработки материалов для светодиодов, основными компонентами которых являлись неорганические материалы. Проводящие полимеры обладают уникальными преимуществами по сравнению с неорганическими аналогами: простотой обработки на подложках большой площади и возможностью точной настройки электронных и оптических свойств проводящих полимеров посредством их функционализации. Типичные органические светодиоды представляют собой полупроводники, расположенные между двумя электродами. Напряжение, приложенное между электродами, создает электроны и дырки. Когда эти две противоположно заряженные частицы встречаются, испускаются фотоны. Эффективность электролюминесцентных устройств измеряется количеством фотонов, испускаемых на один введенный электрон, это число называется внутренней эффективностью. Простейший светодиод показан на рис. 1.5а, полупроводником является тонкая пленка проводящего полимера поли(фениленвинилена), зажата между двумя электродами. Анод (электрод для инжекции дырок) представляет собой полупрозрачный материал с высокой работой выхода, например, оксид индия и олова, нанесенный на стеклянные пластины (ITO), тогда как катод (электрод для инжекции электронов) представляет собой металл с низкой работой выхода, такой как Al, Ca или Mg. Более усложненный пример светодиода представлен на рис. 1.5б в виде прототипа, проводящий полимер в его составе функционирует в форме нанопроволоки политиофена, полученной при использовании наконечника сканирующего туннельного микроскопа путем захватывания наконечником молекулы политиофена с золотой подложки и оттягивания затем наконечника, таким образом создавая «провод» между наконечником и подложкой. Прикладывая напряжение к молекуле, исследователи измеряли ток и фиксировали излучение, испускаемое

молекулой. Подобные сборки имеют перспективы применения в электронных устройствах молекулярного масштаба [45].

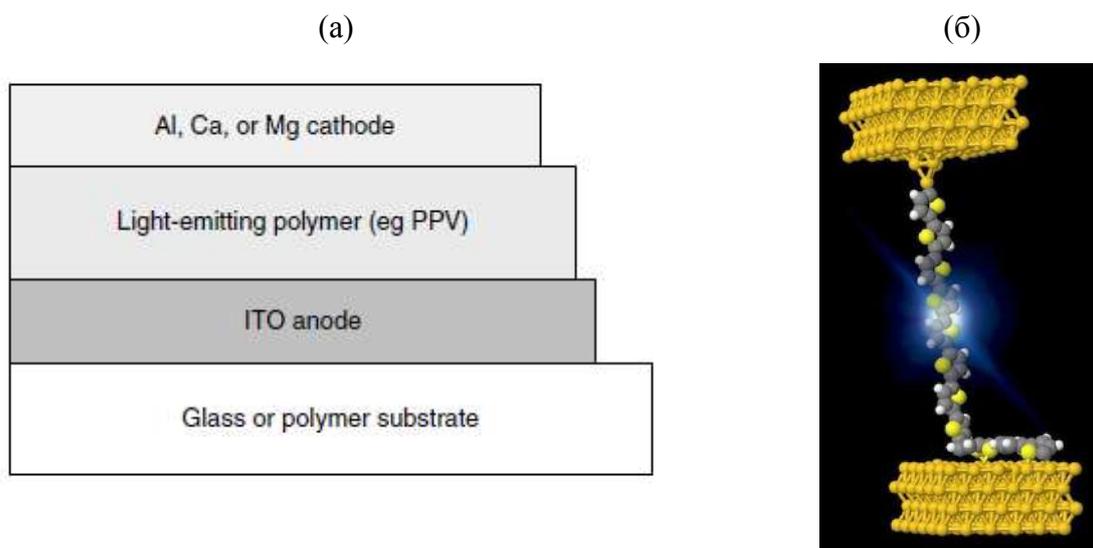


Рис. 1.5. (а) Схематическое изображение типичного светодиода (LED) [34]; (б) схематическое изображение светодиода на основе нанопроволоки политиофена [45].

Наиболее востребованными проводящими полимерами, используемыми в качестве светоизлучающего полимера в LED являются соединения поли(фениленвинилена), в особенности содержащие по крайней мере одну солюбилизирующую алкоксигруппу [46, 47], наиболее часто используется поли [(2-метокси-5- (2-этилгексил) окси-1,4-фенилен) винилен (МЕН-PPV) [48]. Способность подбирать цвет для получения красного, зеленого и синего цветов LED была продемонстрирована с помощью соответствующей функционализации полимеров, сополимеризации и смешивания [49–51]. Некоторые электролюминесцентные полимеры, охватывающие видимую часть спектра, представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Некоторые электролюминесцентные полимеры [34].

Полимер	Цвет ( $\lambda_{\text{max}}$ ), нм
поли [(2-метокси-5- (2-этилгексил) окси-1,4-фенилен) винилен (МЕН-PPV)	красно-оранжевый (610)
цианозамещенный-поли(фениленвинилен) (CN-PPV)	красный (710)
политиофен (PT)	красный (662)
поли(фениленвинилен) (PPV)	зеленый (550)
поли(п-фенилен) (PPP)	синий (459)

На явлении электролюминесценции также основан принцип работы светоизлучающих электрохимических элементов (LECs). Принципиальной идеей здесь является электрохимическое допирование тонкой пленки сопряженных полимеров,

помещенной между двумя электродами одновременно: *p*-типа со стороны анода и *n*-типа со стороны катода. К сопряженным полимерам добавляют твердый электролит, обеспечивающий необходимую ионную проводимость и допирующие ионы. Под действием приложенного электрического поля заряды на *p*-допированных полимерных цепях (дырки) распространяются к катоду, а заряды на *n*-допированных полимерных цепях (электроны) распространяются к аноду. Дырки и электроны встречаются в скомпенсированной области, которая определяет электрохимически генерируемый *p-n*-переход. Внутри этого *p-n*-перехода дырки и электроны рекомбинируют и производят фотоны. Когда рекомбинация носителей заряда и рост допированных областей в конце концов приближаются к динамическому равновесию, ожидается постоянное протекание тока через переход и постоянное излучение света [52]. Однако LECs обладают более медленным временем отклика (секунда или дольше) по сравнению со светодиодами, что ограничивает способность LECs конкурировать со своими аналогами LED.

## 2) Электрохромизм

Одно из наиболее многообещающих приложений для проводящих полимеров – это электрохромные устройства. Электрохромизм – это обратимое изменение прозрачности и/или цвета материала в результате электрохимического окислительно-восстановительного процесса [53, 54]. До недавнего времени большая часть исследований в области электрохромных материалов была сосредоточена на неорганических, металлоорганических и молекулярных органических веществах, таких как оксиды и смешанные оксиды переходных металлов (титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, ниобия, молибдена, родия, тантала, вольфрама, иридия и др.), берлинская лазурь и подобные ей соединения (гексацианоферраты рутения, ванадия, никеля, меди, палладия, индия, галлия), бипиридины (виологены), фталоцианины и порфирины. Проводящие полимеры являются также перспективными материалами для электрохромных устройств, поскольку имеют высокую скорость переключения между проводящим и непроводящим состоянием, могут быть подвергнуты функционализации для получения необходимого цвета. Большая часть работ, посвященных электрохромным материалам, была сфокусирована на компонентах, работающих в ультрафиолетовой и видимой частях спектра, однако также имеются электрохромные материалы для ИК- и радиочастот.

Также не все проводящие полимеры обладают значительным оптическим контрастом или стабильностью переключения для использования в электрохромных устройствах. Полипиррол обратимо переключается между желтым в нейтральном состоянии и сине-черным в окисленном состоянии, но контрастность перехода хорошая

только для самых тонких пленок [55]. Политиофен обратимо переключается между красным (нейтральный) и синим (окисленный) цветами [56], полианилин очень быстро переключается между четырьмя цветовыми состояниями (желтый / зеленый / синий / черный) [55]. Электрохромные приложения на основе проводящих полимеров включают смарт-стекла (рис. 1.6), дисплеи, автоматические затемнители автомобильных зеркал заднего вида, защитные очки и многие другие устройства.

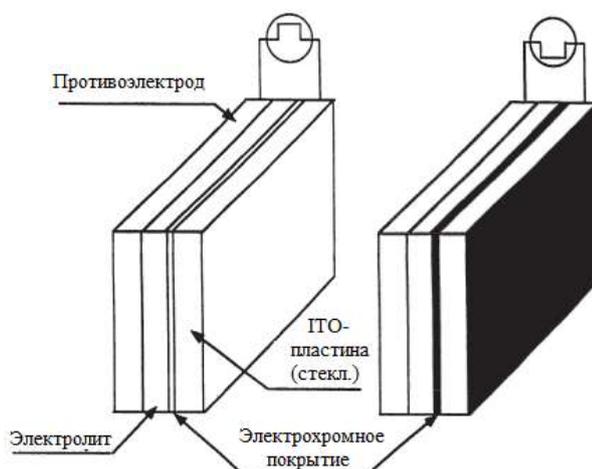


Рис. 1.6. Схематическое изображение простейшего смарт-стекла [44].

3) Фотоэлементы. Использование проводящих полимеров в составе фотоэлектрических элементов является еще одним примером универсальности этих материалов. Фотоэлементы сконструированы аналогично однослойным светоизлучающим электрохимическим элементам (LED), но фотоэлемент преобразует энергию излучения в электричество [57]. Самая базовая конструкция устройства состоит из сопряженного полимера, зажатого между двумя рабочими электродами, обычно Al и ИТО [58]. Для повышения эффективности фотоэлементов в систему вводят электрон-акцепторный компонент, например, фуллерен (C<sub>60</sub>), вводят в непосредственную близость от недопированного сопряженного полимера, который действует как донор электронов при фотовозбуждении [59]. Устройства на основе фуллеренов и композитных пленок полупроводникового полимера известны как полимерные фотоэлектрические элементы с объемным гетеропереходом.

#### 4) Органические полевые транзисторы

Имеется несколько вариантов применения органических полевых транзисторов: смарт-карты [60], дисплеи с активной матрицей [61] и логические схемы [62]. Типичная конструкция органического полевого транзистора аналогична конструкции неорганических полевых транзисторов и состоит из электродов (сток, затвор и исток), диэлектрического слоя и полупроводникового слоя. Поток тока между электродами стока и истока модулируется приложенным напряжением затвора. Когда между электродами

истока и затвора нет напряжения, полевой транзистор находится в изолирующем состоянии. Устройство активируется приложением электрического поля, что приводит к образованию носителей заряда, концентрация которых может контролироваться небольшими колебаниями напряжения на затворе. Важнейшим параметром в органическом полевом транзисторе является соотношение «включено / выключено», которое представляет собой отношение проводимостей при включенном и выключенном напряжении на затворе [63].

5) Сенсоры. Проводящие полимеры демонстрируют высокую степень чувствительности по отношению к некоторым анализам, что делает их перспективными компонентами хемосенсоров [64]. Некоторые особенности проводящих полимеров, включая спектры поглощения и излучения, а также окислительно-восстановительную активность, используются в химических и биологических сенсорах. Многие сенсоры основаны на изменениях состояния окисления проводящих полимеров при их взаимодействии с анализатами, что проявляется в виде изменений проводимости, которые можно легко контролировать. В литературе имеются примеры обнаружения анализатов с использованием систем проводящих полимеров [65].

Многочисленные применения проводящие полимеры нашли также в нелинейной оптике, батареях и суперконденсаторах, на их основе создаются газоразделительные и ионообменные мембраны, актуаторы, они входят в состав ингибиторов коррозии, являются матрицей для введения различных функциональных соединений, наночастиц металлов и т.д [66].

Таким образом, проводящие полимеры являются перспективными материалами с комплексом уникальных свойств, количество представителей возрастает за счет большого количества вариантов функционализации полимерной структуры, что расширяет круг возможностей использования проводящих полимеров в многочисленных устройствах.

## **1.2. Свойства порфирина и его металлокомплексов**

Порфирины – производные азотсодержащего макроцикла порфина (рис. 1.7), образованного четырьмя пиррольными ядрами, соединенными попарно метиновыми мостиками. Порфин представляет собой порфирин без каких-либо заместителей у атомов углерода.

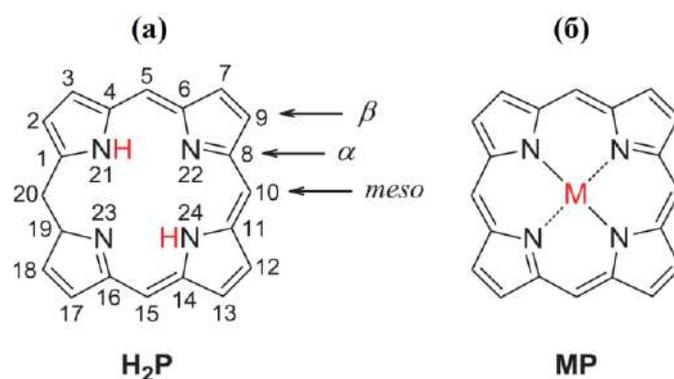


Рис. 1.7. Структура порфинового макроцикла: (а) незамещенный порфин; (б) металлокомплекс порфина ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}$ , и др.).

Атомы азота во внутренней части макроцикла способны координировать катионы разнообразных металлов. Атомы водорода при внешних атомах углерода (внутри пиррольных и метильных групп) могут быть замещены. Помимо периферической функционализации макроцикла можно модифицировать структуру макроцикла, получая разнообразные порфириноиды (рис. 1.8).

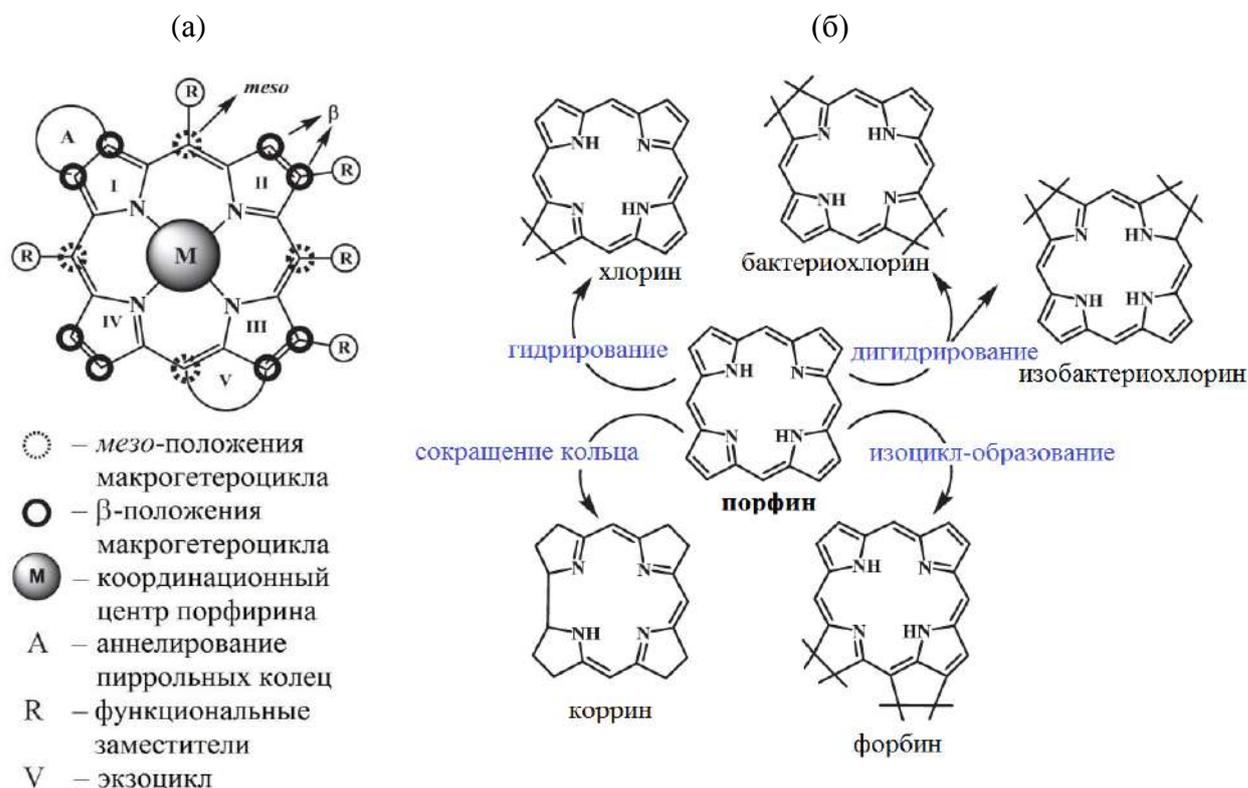
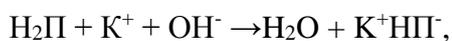


Рис. 1.8. (а) Возможные направления функционализации порфинов [67]; (б) некоторые структурные аналоги порфина, полученных путем модификации его макроцикла [68].

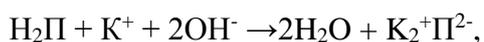
Многочисленные металлосодержащие представители семейства порфиринов обязаны своим количеством способности порфинового макроцикла образовывать комплексы с элементами I-VIII групп периодической системы, однако с щелочными и щелочно-земельными металлами ( $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  и др. за исключением  $\text{Mg}$ )

образуются крайне неустойчивые комплексы, разрушающиеся под действием протонов протонодонорных растворителей [69].

Как описано в данной работе, порфирины являются двухосновными кислотами и способны замещать на щелочной металл либо один атом водорода NH-группы, образуя кислый или монометаллпорфирин



либо сразу оба атома водорода из обеих NH-групп с образованием диметаллпорфирина



где  $\text{H}_2\text{П}$  – любой порфирин, в том числе порфин;

$\text{K}^+\text{НП}$  и  $\text{K}_2^+\text{П}^{2-}$  - калиевые комплексы порфиринов, кислый калийпорфирин и дикалийпорфирин.

Отмечено, что однозарядные катионы находятся над и под плоскостью плоского координационного узла  $\text{N}_4$  молекулы порфирина, образуя в твердой фазе структуры типа сэндвичевых, катионы щелочноземельных металлов  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  могут встать в центр координационной полости, а более крупные катионы, например,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  образуют в твердой фазе структуры типа сэндвичевых с ионом металла вне плоскости  $\text{N}_4$ . В комплексах с двухзарядными катионами ( $\text{M}^{2+}$ ) переходных металлов ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ), цветных и тяжелых металлов ( $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и т.д.) в твердой фазе и в растворах слабополярных некоординирующих растворителей атом металла находится в центре плоской молекулы лиганда, образуя высокосимметричный комплекс с осью симметрии четвертого порядка, при этом комплексы с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  сохраняют центросимметричное плоскостное строение даже в растворах полярных сильнокоординирующих растворителей.

Как отмечается в работе [69], важнейшим элементом электронной структуры порфиринов является наличие сопряженной замкнутой  $\pi$ -электронной системы в макроцикле  $\text{C}_{12}\text{N}_4$  с высокими порядками химических связей  $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\text{meso}}$  и  $\text{C}_\alpha\text{-N}$ . Сильное  $\pi$ -электронное взаимодействие (перекрывание) по всему макрокольцу придает ему копланарность и жесткость к деформациям, химическую и фотохимическую, а также термическую устойчивость. Иными словами, оно приводит к ароматичности порфириновых макроциклов, с ростом которой увеличивается способность порфиринов-лигандов к отщеплению протона в процессе кислотной диссоциации, а также возрастает прочность металлопорфиринов, образованных  $\text{M}^{2+}$ . Эта сопряженная  $\pi$ -электронная система определяет многочисленные варианты использования порфиринов в широком спектре областей применения. Наличие сопряженных двойных и одинарных связей обеспечивает высокую электрическую проводимость. Порфирины являются

макрогетероциклическими хромофорами [70, 71], обладают сильным двухфотонным поглощением [72] и оригинальными фотоэлектрохимическими свойствами [73].

Ароматичность порфиринов определяет их электронодонорные свойства, т.е. способность к снижению локальных положительных и отрицательных зарядов путем их распределения по ароматическим орбиталям, вследствие чего стабилизируются катион- и анион-радикальные формы, а также различные степени окисления металлов, возникающие в процессе функционирования соединений на основе металлопорфиринов.

Поскольку порфириновые лиганды имеют практически плоскую устойчивую конформацию молекул, которая за счет их ароматичности и высокой жесткости практически не деформируется при координации металлом, не уменьшая прочности комплекса, порфирины «навязывают» атому металла свои жесткие условия:  $dsp^2$ - или  $sp^2d$ -гибридизацию для  $M^{2+}$ -ионов, свободно входящих в их координационную полость  $N_4$ ,  $dsp^3$ - или  $d^2sp^2$ - для  $M^{3+}$ ,  $d^2sp^3$ - или  $sp^3d^2$ - для  $M^{4+}$  и т.д., что обеспечивает макроциклический эффект [74]. Он заключается в том, что при координации с макроциклом ион металла включается в уже сформированный заранее координационный центр, представляющий собой свободное пространство (полость) между включенными в макроцикл координирующими атомами, а при диссоциации выходит из него, оставляя координационный центр неизменным.

Ароматическая природа порфириновых макроциклов обеспечивает также уникальную термическую устойчивость макроциклов, не содержащих дестабилизирующих функциональных групп ( $-NH_2$ ,  $-SO_2OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-COOH$  и др.), позволяя им возгоняться без разложения при высоких (до 300 °C) температурах и низком давлении [75].

Еще одной особенностью порфиринов является низкая растворимость в органических растворителях, даже в полярных [69, 76, 77]. Они нерастворимы в воде. Их растворимость обусловлена высокой энергией молекулярной кристаллической решетки порфирина и низкими энергиями сольватации относительно малополярных химических связей макроцикла. Растворимость порфиринов повышается в растворителях с циклическими сольватирующими молекулами, по-видимому, за счет экранирующего действия сольватной оболочки из циклических молекул, предохраняя растворенные молекулы порфирина от обратных растворению процессов – ассоциации и агрегации.

Благодаря своим уникальным свойствам порфирины используются в живых организмах в качестве протетических групп белков, ответственных за транспорт молекул кислорода и углекислого газа (гемоглобин и миоглобин), катализаторов окислительно-восстановительных реакций (цитохром-С-оксидаза, дыхание,

электровосстановление кислорода), для переноса электронов между редокс-центрами (цитохромы) [78]. За счет высокой химической и электрохимической стабильности порфирины могут участвовать в фотохимических реакциях в качестве сенсibilizаторов и катализаторов [79]. Порфирины обладают большим коэффициентом экстинкции в области Соре. Эти свойства порфиринов используются для определения хиральности органических молекул. Координация лигандов порфиринами индуцирует изменение их электронных свойств, что находит применение в наноэлектронике – использование металлопорфиринов в качестве молекулярных выключателей и переключателей.

Родственные порфиринам соединения, такие как хлорофиллы, феофитин и бактериохлорофиллы (рис. 1.9) осуществляют высокоэффективные фотохимические реакции преобразования энергии света при фотосинтезе в электрохимическую энергию с квантовым выходом близким к 100 % [79–84]. Хлорофилл может образовывать комплексы с каротеноидами для эффективного собирания солнечной энергии и защиты от синглетного кислорода.

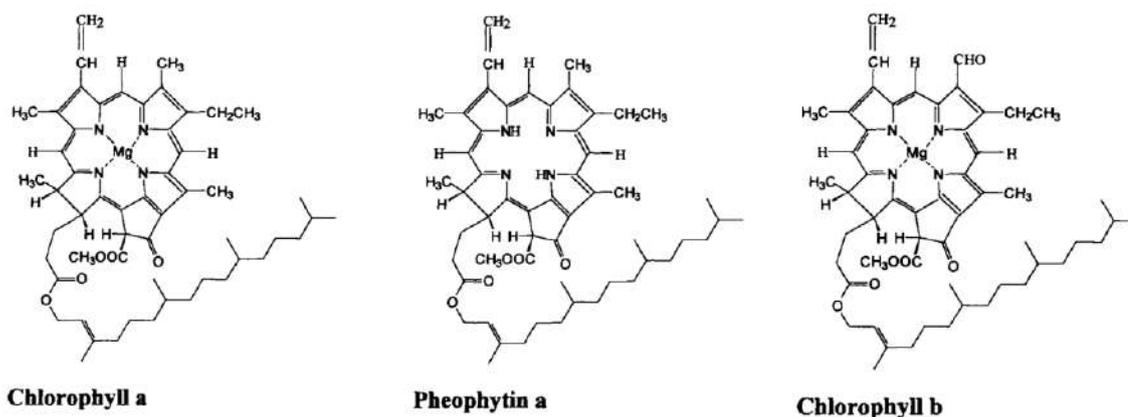
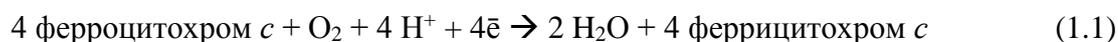


Рис. 1.9. Примеры биологических веществ, содержащих порфиновый цикл. Структура хлорофиллов, феофитина и  $\beta$ -каротина.

Каталитическая активность металлопорфиринов в отношении молекулярного кислорода является основой важнейшего биологического процесса – дыхания, и определяет энергетику функционирования живого организма. На рис. 1.10 в качестве примера рассмотрена реакция восстановления кислорода цитохромоксидазой в митохондриальной мембране.

Цитохромоксидаза катализирует 4х-электронную реакцию электровосстановления кислорода:



Энергия, освобождающаяся при электровосстановлении кислорода, используется для транспорта протонов через митохондриальную мембрану и запасается в виде

трансмембранного градиента электрохимических потенциалов протонов, и может быть использована для синтеза АТФ в этом биологическом топливном элементе.

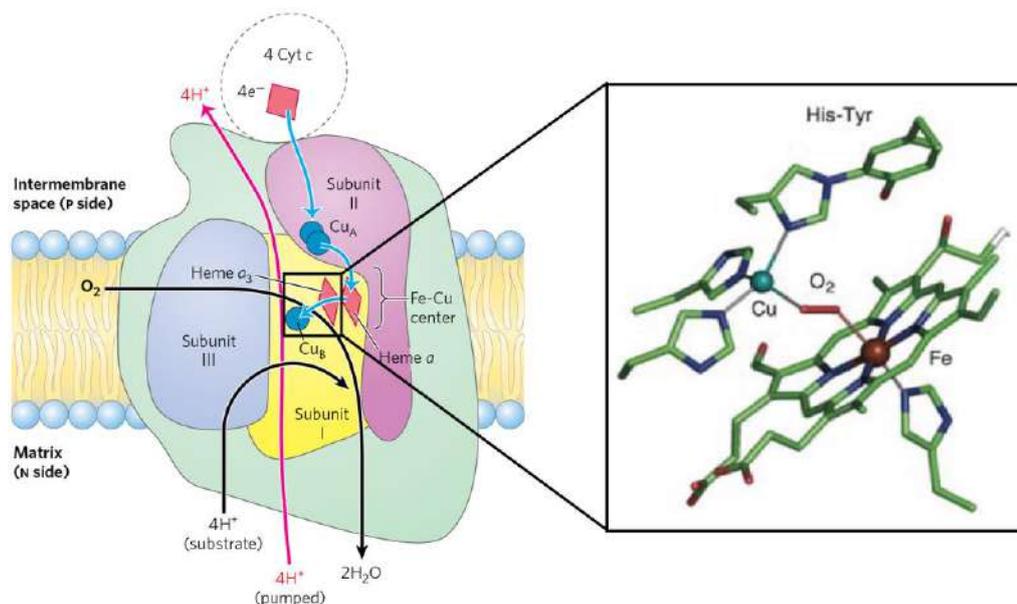


Рис. 1.10. Митохондриальная цитохром-с-оксидаза [85].

В активном центре цитохромоксидазы находятся цитохромы а и аз (Неме а, Неме а<sub>3</sub>), а также медные комплексы Сu<sub>А</sub> и Сu<sub>В</sub> (рис. 1.10). Молекулярный механизм этой электронной реакции был изучен Харкацем и Волковым [86, 87]. Энергетическая диаграмма на рис. 1.11 иллюстрирует возможные пути электровосстановления кислорода в природе.

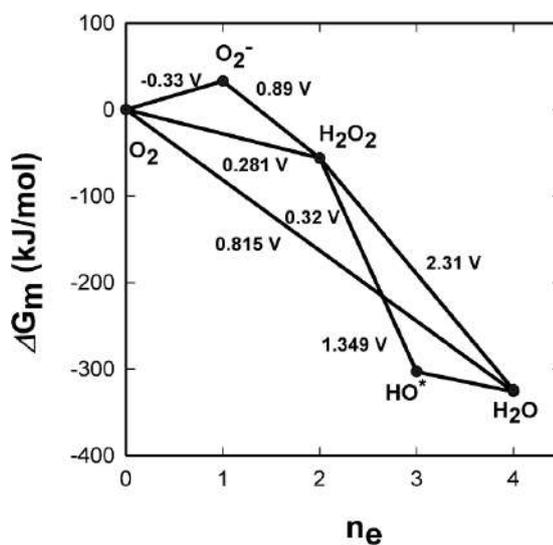


Рис. 1.11. Термодинамическая диаграмма восстановления кислорода.

Жизнь на Земле возможна благодаря термодинамическому барьеру на пути присоединения первого электрона к молекуле кислорода (рис. 1.11). Если бы этот процесс



был экзотермическим, органические молекулы были бы подвержены окислению.

Энергия связывания  $O_2$  в каталитическом центре оксидазы составляет -21 кДж/моль, и суммарная энергия эндотермической реакции (1.2) в оксидазе могла бы составить +101 кДж/моль. Однако энергия активации восстановления  $O_2$  в полностью восстановленной цитохромоксидазе равна всего 16 кДж/моль, что делает невозможным одноэлектронные механизмы 1:1:1:1, 1:2:1 и 1:1:2 восстановления кислорода в каталитическом центре оксидазы [88]. Расчет энергии реорганизации среды и сравнение с экспериментальными данными позволило определить механизм функционирования митохондриальной цитохромоксидазы (рис. 1.12).

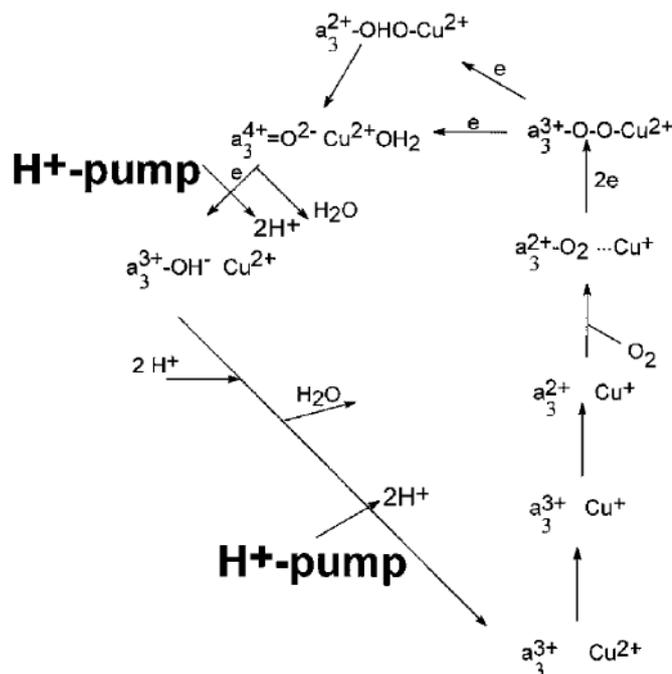


Рис. 1.12. Схема 2:1:1 электронного механизма электровосстановления кислорода цитохром-с-оксидазой [87].

Описанный принцип, реализованный в природе, может быть использован для высокоэффективного электровосстановления кислорода и других веществ на электродах, модифицированных покрытием порфиринасодержащего материала.

Таким образом, набор уникальных свойств порфиринового макроцикла, обусловленный особенностями его строения, определяет широкий спектр возможностей использования порфиринасодержащих материалов в различных практически востребованных областях науки и техники.

### 1.3. Введение порфиринового макроцикла в электроактивную матрицу

Один из наиболее актуальных и широко исследуемых путей использования описанных свойств порфиринов на практике подразумевает создание электроактивных полимерных материалов, содержащих порфириновые центры. Работы по синтезу таких систем можно разделить на три основные группы.

Первый подход состоит в комбинации внутри материала обеих подсистем – электроактивной (обычно электропроводящей) полимерной матрицы и порфиринов в молекулярной форме, т.е. без их включения в основную полимерную структуру.

Большинство публикаций в этой области посвящены включению макроциклов внутрь пленки проводящего полимера посредством ковалентных связей между ними [89–99]. Как правило, порфирин соединяется с полимеризуемым фрагментом (пиррол, анилин, тиофен и их производные) через цепочку насыщенных или сопряженных связей, а затем осуществляется электрополимеризация с образованием полимерной структуры (например, полипиррола или политиофена), к которой присоединены порфириновые группы. Например, в работе [100] исследуются порфирины с тиофеном в качестве заместителя в боковых цепях, которые электрополимеризуются с образованием электроактивных политиофен-порфиринов (рис. 1.13).

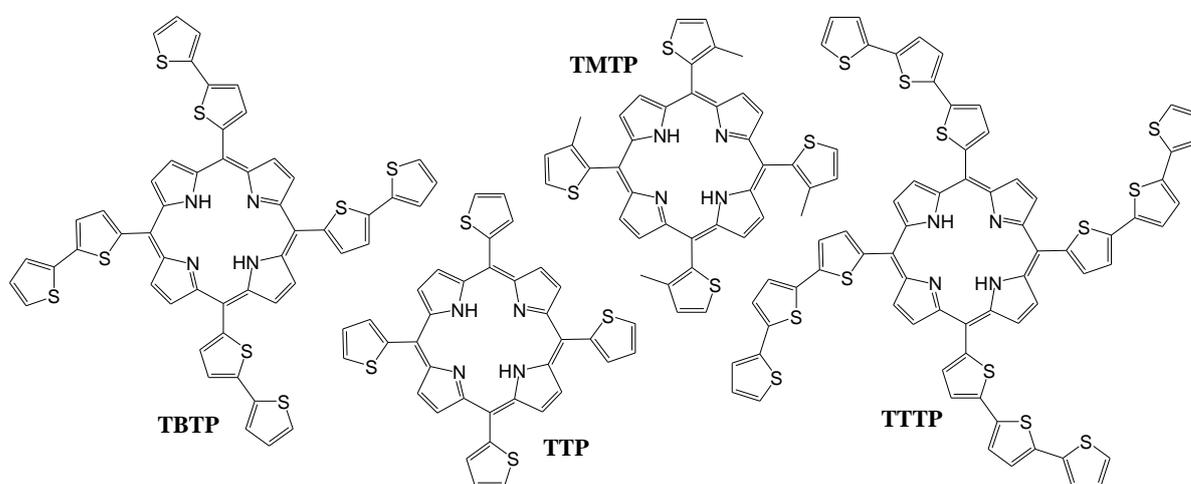


Рис. 1.13. Структурные формулы порфиринов с олиготиофеновыми группами.

В отсутствие сопряжения между этими подсистемами (например, при их соединении алифатической цепочкой) распределение электронного заряда в таких макроциклах и связанные с ним свойства (например, абсорбция в УФ и видимой областях или реакционная способность) аналогичны свойствам таких (с учетом алифатического заместителя) порфиринов в несвязанном состоянии. Напротив, при наличии электронного сопряжения порфириновых групп с полимерным остовом (особенно при образовании связи непосредственно между ними, например, между атомом С порфиринового цикла и фенильным кольцом анилина [89, 90, 95], имеет место существенное отклонение свойств как порфирина, так и мономера/полимера от свойств отдельных компонентов. В частности, это различие свойств отражается на поведении мономерного фрагмента в процессе его электроокисления, которое часто вообще не приводит к образованию проводящей полимерной пленки. Другим недостатком данного подхода является необходимость осуществления обычно достаточно сложного органического синтеза

порфирина с присоединенным мономером, без гарантии его последующей полимеризации и электроактивности полученного материала.

Другой способ введения индивидуальных порфириновых молекул внутрь электроактивного покрытия без их включения в полимерную цепь состоит в ковалентной пришивке к ним заряженной (ионогенной) группы, например,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NR}_3^+$  или пиридиiniumа [91, 97, 101, 102]. Затем проводится электрополимеризация такого мономера, для которого знак заряда противоионов совпадает со знаком заряда модифицированных порфиринов. В этих условиях последние могут захватываться электростатически внутрь растущего полимерного покрытия в качестве противоионов. Преимуществом данного способа является его универсальность: один и тот же модифицированный порфирин может быть использован для включения внутрь многочисленных электроактивных полимеров. Кроме того, его свойства внутри покрытия во многом аналогичны свойствам исходных молекул, так как включение не сопровождается перераспределением его электронного заряда. Однако данному способу присущи и серьезные недостатки. Из-за отсутствия ковалентной связи с полимерной матрицей порфирины захватываются и удерживаются внутри покрытия за счет их электростатического притяжения, которое может исчезать при изменении редокс-состояния (степени окисления) полимера, что сопровождается уходом порфириновых молекул в контактирующий раствор (такие потери можно предотвратить при образовании настолько плотной матрицы, что транспорт порфиринов по ее порам затруднен, однако получение таких матриц представляет непростую задачу).

Второй подход основан на принципе образования коаксиальных связей за счет  $\pi$ -электронного или координационного взаимодействия. Таким образом получают «координационные полимеры», построенные по принципу «шиш-кебаб», которые состоят из чередующихся металлопорфириновых циклов (расположенных перпендикулярно оси главной цепи полимера) и двухосновных лигандов (например, бипиридин), координирующих ионы металла соседних порфиринов, см. многочисленные ссылки в обзоре [103]. С точки зрения электронного транспорта вдоль полимерной цепи такие системы соответствуют ко-полимерам, в цепи которых чередуются химически различные группы: ион металла и лиганд, а электроны макроцикла вообще не включаются в подобную полимерную цепь.

Третий подход подразумевает химический или электрохимический синтез олиго- и полимеров с включением порфириновых циклов в основную цепь сопряжения. Полимеры такого типа, состоящие только из порфириновых блоков с координированным ионом магния (pMgP-I, pMgP-II), были синтезированы в работах группы Воротынцева М.А. [4, 5]. Эти

работы являются единственными публикациями по электрохимическому синтезу электроактивных гомополимеров, построенных из порфиновых блоков. Данные системы проявляют свойства как порфинов (например, имеют сходные оптические и колебательные спектры и некоторые химические свойства), так и электроактивных полимеров, т.е. они могут быть заряжены и разряжены посредством электронного обмена пленки с подложкой (электродом). Для них характерно также наличие состояния (или состояний), в котором они являются электронными проводниками и обладают необычными редокс- и оптическими свойствами. Такое сочетание свойств открывает перспективы их применения в электрокатализе, сенсорике, электрохимической энергетике, органической электронике, преобразовании солнечной энергии в электрическую.

До этого были опубликованы лишь работы по синтезу со-полимеров (или со-олигомеров), цепи которых состояли из чередующихся звеньев порфирина и арила, тиофена, фурана, анилина или этинила. При их получении использовалось электрохимическое окисление соответствующего мономера [104–106] или химический синтез [103, 107-109].

Особую группу в рамках третьего подхода составляют работы А. Осуки, посвященные синтезу растворимых олигопорифиринов с линейными или разветвляющимися молекулярными структурами, в которых соседние порфириновые блоки непосредственно связаны ковалентно в *мезо*- и/или  $\beta$ -позициях циклов. При этом используются порфириновые мономеры, в которых другие два *мезо*-положения блокированы введением реакционно-способных заместителей (арил, алкил и др.) [110–116]. Важным достоинством данного подхода является предсказуемость получаемых молекулярных структур олигомеров из-за отсутствия альтернативных вариантов связывания мономерных единиц. Однако такой способ синтеза основан на многократном повторении операций удвоения длины цепи и выделении ожидаемого димера, что требует огромных затрат труда, приводит к очень низким выходам продукта и исключает его использование для практических приложений.

#### **1.4. Основные направления использования порфириносодержащих материалов**

В научной литературе описано множество вариантов использования порфириносодержащих материалов в широком спектре практических приложений. В данном разделе будут рассмотрены некоторые сенсорные и электрокаталитические приложения.

### *Сенсорные приложения*

Порфиринсодержащие материалы являются отличными кандидатами для применения в различных сенсорных приложениях за счет присущей порфиринам стабильности, уникальных оптических свойств и синтетической универсальности [117–120].

Основной принцип работы химического сенсора заключается в преобразовании информации о концентрации химических веществ в электрический или световой сигнал. Химический сенсор состоит из двух основных компонентов – селективного слоя, дающего отклик на изменение содержания детектируемого вещества, и физического преобразователя, преобразующего возникающую в реакции селективного слоя с детектируемым веществом энергию в электрический или световой сигнал. Этот аналитический сигнал измеряется с помощью светочувствительного или электронного устройства, интерпретация сигнала дает информацию о составе среды [121]. Основными параметрами, характеризующими сенсор, являются чувствительность (способность сенсора изменять свой сигнал вследствие изменения концентрации) и селективность (способность сенсора быть чувствительным только к детектируемому веществу). В зависимости от физической величины, преобразуемой в электрический или световой сигнал, сенсоры подразделяют на несколько типов.

#### 1. Сенсоры, основанные на изменении проводимости

Авторами работы [122] был продемонстрирован пример сенсорного устройства, чувствительный элемент которого содержал 5,10,15,20-тетраakis(4'-изопропилфенил)-порфирин меди (II) (CuTIPP). Тонкая пленка CuTIPP (100 нм) была нанесена термическим испарителем на стеклянную подложку с предварительно нанесенными серебряными электродами (рис. 1.14). Изменения электрического сопротивления и емкости полученного сенсора Ag/CuTIPP/Ag регистрировали при изменениях влажности, температуры и освещения. Было обнаружено, что при освещенности лампой накаливания до 4000 лк емкость и сопротивление сенсора Ag/CuTIPP/Ag изменились в 3.3 и 10.4 раза соответственно. Изменение емкости и сопротивления в 137 и 49.4 раз наблюдалось при изменении относительной влажности воздуха от 44 % до 92 %, изменения емкости и сопротивления при изменении температуры от 25 °C до 150 °C составили 3.1 и 18.7 раза соответственно.

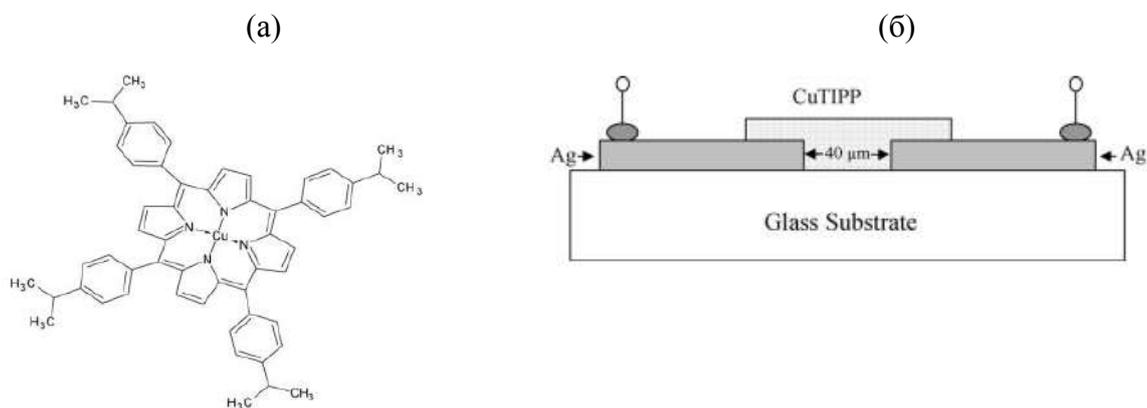


Рис. 1.14. (а) Молекулярная структура CuTIPP и (б) поперечное сечение многофункционального сенсора Ag/CuTIPP/Ag [122].

В работе [123] тонкие пленки тетрафенилпорфирина цинка и его фторированного производного, нанесенные методом вакуумного осаждения, продемонстрировали чувствительность в отношении некоторых летучих веществ (аммиак, триметиламин, триэтиламин, метанол, этанол и формальдегид) при комнатной температуре. Показано, что при использовании фторированного производного (цинк-мезо-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)-порфирина) величина и скорость отклика на аммиак резко увеличивались: величина отклика могла увеличиться на четыре порядка в течение 1 минуты, а скорость отклика увеличилась более чем в 30 раз. Однако отклики на триэтиламин, этанол, метанол и формальдегид снижались.

Также в научно-технической литературе освещается использование порфиринов в так называемых молекулярных управляемых полупроводниковых резисторах (MOCSER). Например, хлорид протопорфирина-IX кобальта (III) (CoPP), хемосорбированный за счет периферийных карбоксильных групп на поверхности арсенида галлия (GaAs), показал высокую чувствительность к NO от 1.6 до 200 частей на миллиард, а также высокую селективность в присутствии таких газов, как CO, CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> [124].

## 2. Сенсоры, основанные на изменении массы

Гравиметрические сенсоры основаны на определении изменения массы функционального слоя сенсора при его взаимодействии с детектируемым веществом. Функциональный слой наносится на пьезокристаллический резонатор, в качестве которого обычно используют кварцевую пластину, вырезанную из монокристалла кварца под углом 35°15' в y-z плоскости. С обеих сторон такой кварцевой пластины наносятся золотые или платиновые электроды (рис. 1.15). При подключении переменного напряжения к электродам пластина достигает частоты резонансного механического колебания за счет явления обратного пьезоэффекта. Нанесение на поверхность электродов вещества приводит к изменению резонансной частоты его колебаний, которое

пропорционально массе этого вещества. Порфирины, как взаимодействующие с аналитом вещества, включают в состав функционального слоя таких кварцевых микровесов.

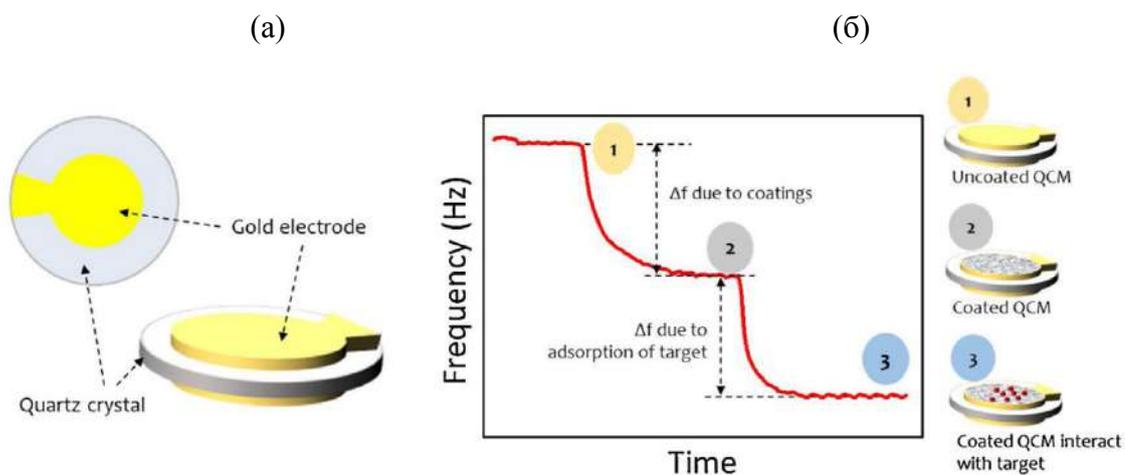


Рис. 1.15. (а) Схематическое изображение кварцевого кристалла с золотыми электродами; (б) иллюстрация уменьшения резонансной частоты при покрытии электрода активным слоем и во время измерений [125].

Сенсоры с порфириновым покрытием были представлены еще в 90-х годах для обнаружения метанола, тиофена, диэтиламина и триэтиламина [126]. В состав сенсорной матрицы входили тетрафенилпорфирины родия, рутения, кобальта и марганца. Тетрафенилпорфирины родия и кобальта продемонстрировали высокую чувствительность к тиофену, ди- и триэтилмину. Тетрафенилпорфирин рутения и продемонстрировал высокую чувствительность к триэтилмину, а тетрафенилпорфирин марганца – к метанолу.

Также известно об использовании октаэтилпорфиринов и тетрафенилпорфиринов индия, марганца, галлия, палладия и родия в качестве чувствительного слоя пьезокварцевых микровесов при детектировании нитроароматических соединений [127]. Отмечается, что сенсоры, в особенности октаэтилпорфирин марганца, показали высокую чувствительность и селективность при использовании в качестве мешающих компонентов органических растворителей.

Авторы работы [128] сообщали об использовании сложной системы рецепторов для обнаружения NO, где чувствительным материалом был не простой порфирин, а целый фермент, несущий простетическую группу гема железа. Чувствительный элемент состоял из гуанилил-циклазы и гемопротейна, заключенного в сети мезопористого диоксида кремния. Кварцевые микровесы с нанесенным чувствительным слоем вышеуказанного состава, использовались для обнаружения NO. Устройство было способно обнаруживать NO на уровне миллиардных долей. Было также показано, что такие газы, как NO<sub>2</sub> и CO оказывают минимальное влияние на отклик сенсора.

### 3. Оптические сенсоры

Оптические сенсоры (рис. 1.16) работают на принципах поглощения света или отражения первичного светового потока, или возникающей люминесценции. Облучая образец светом с известными задаваемыми параметрами, такими как поляризация, направленность и спектральный состав, регистрируют оптический отклик результата взаимодействия детектируемого вещества с рецепторным компонентом сенсора, в состав которого часто включают порфирины. Синтетические порфирины представляют собой стабильные хромофоры, которые хорошо поглощают видимый свет и являются сильными флуоресцентными излучателями с хорошим квантовым выходом. Эти свойства можно регулировать практически путем периферийной модификации (введением заместителей) или путем координации ионов металлов в центре порфиринового гетероцикла. Порфирины имеют интенсивное поглощение в полосах Soret и Q, являются фотостабильными, чувствительными и химически стабильными. Эти свойства в сочетании с сильным ароматическим характером делают порфирины особенно привлекательными для целей оптического детектирования.

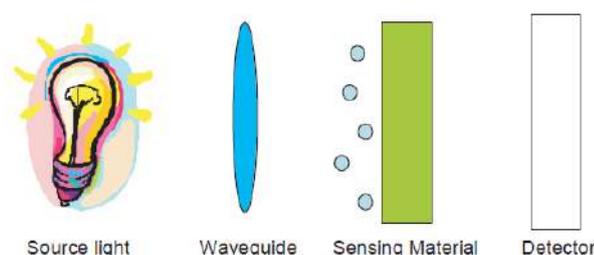


Рис. 1.16. Общая схема оптического сенсора [129].

Важное место среди оптических сенсоров занимают сенсоры на кислород. Системы обнаружения кислорода на основе порфирина подразделяются по типу отклика на четыре типа: изменение интенсивности фосфоресценции, изменение времени жизни фосфоресценции, изменение времени жизни фотовозбужденного триплетного состояния и изменение интенсивности поглощения фотовозбужденного триплетного состояния. Большинство разработанных оптических сенсоров на кислород получают путем иммобилизации порфиринов в различные кислородпроницаемые полимерные пленки, такие как органические стеклообразные полимеры, включая полистирол и поли(метилметакрилат), кремнийсодержащие полимеры, фторполимеры, и производные целлюлозы, но также порфирины иммобилизируют непосредственно на поверхность преобразователя путем химической или физической адсорбции [130].

Наиболее применимы для оптического детектирования кислорода порфирины платины, палладия и цинка. На рис. 1.17 представлен пример установки для детектирования кислорода.

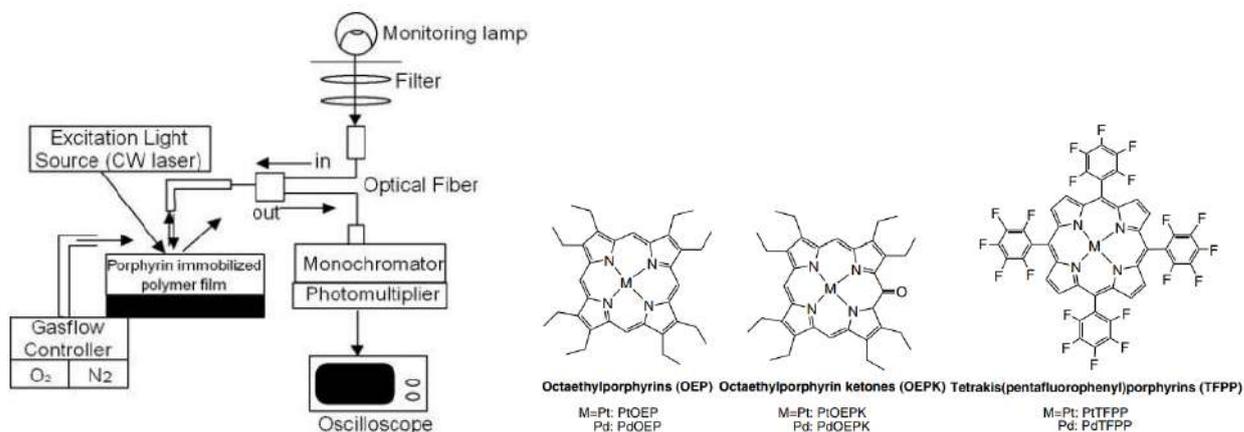


Рис. 1.17. Пример экспериментальной установки для детектирования кислорода на основе поглощения и используемые в качестве компонента чувствительного слоя сенсора порфирины [130].

Например, в работе [131] авторы предлагают для детектирования кислорода сенсор на основе октаэтилпорфирина платины (PtOEP), включенного в матрицу диоксида кремния, которая была нанесена на оптически прозрачное стекло методом «золь-гель». Отмечается достаточно быстрый отклик сенсора (5 секунд), его фотостабильность и химическая стойкость по отношению к воде, метанолу и этанолу. Немалое количество публикаций по сенсорам кислорода относится к медицинской области применения, в частности, к мониторингу тканевой гипоксии. Так, в работе [132] используется сенсор на основе

мезо-тетра(пентафторфенил)порфирина платины (Pt-TFPP), включенного в полистирольную матрицу для измерения растворенного кислорода в межклеточной жидкости тканей (т.н. интерстициальной жидкости). Детектор состоит из оптохимического стеклянного капиллярного датчика кислорода, оптоэлектронного измерительного блока и микродиализного катетера для извлечения биологической жидкости из подкожной жировой ткани у пациентов в критическом состоянии. Капиллярный датчик содержит вышеупомянутый Pt-TFPP в полистирольной матрице. Предложенная измерительная система позволяет измерять парциальное давление кислорода в биологической жидкости в диапазоне от 0 до 300 мм рт.ст. с высокой точностью ( $\pm 1$  мм рт.ст.).

Помимо детектирования кислорода порфирины в оптических сенсорах используются для определения диоксида азота [133–135], диоксида углерода [136, 137],

хлора [138], аммиака и простых аминов [139, 140], различных летучих органических соединений [141], ионов тяжелых металлов [142], анионов [143] и других аналитов.

#### 4. Электрохимические сенсоры

Электрохимические сенсоры преобразуют процесс электрохимического окисления или восстановления аналита на поверхности электрода в выходной электрический сигнал. Электрохимические сенсоры подразделяются на четыре типа – амперометрические, потенциометрические, кулонометрические и кондуктометрические в зависимости от измеряемой сенсором электрической величины [121]. Порфирины используются в таких сенсорах в качестве функциональных слоев.

Например, порфирины применяются в обнаружении катионов металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), различных анионов ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) [144], а также таких аналитов, как ацетаминофен (парацетамол) [145], перекись водорода [146], гидразин [147], этанол [148], артемизинин [149], кислород [150], L-гистидин [151], полихлорированные фенолы [152].

#### *Электрокаталитические приложения*

Одной из основных интенсивно развивающихся в настоящее время областей применения порфиринсодержащих электроактивных полимерных материалов является также электрокатализ [153–168], причем свойства и области применимости подобных полимерных материалов зависят от металлов, включенных в состав порфирина.

Например, в работах [169–176] освещены электрокаталитические свойства порфиринсодержащих покрытий в реакциях восстановления  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BrO}_3^-$ . Данные реакции практически важны с точки зрения конструирования топливных элементов ( $\text{O}_2$ ), запасания электроэнергии в виде жидких и газообразных топлив ( $\text{CO}_2$ ) и очистки воды от побочных продуктов ее подготовки ( $\text{BrO}_3^-$ ). Гетероциклические соединения с активным центром  $\text{MN}_4$  являются активно изучаемыми катализаторами в этих реакциях. Особенно широкую известность порфиринсодержащие материалы приобрели как катализаторы реакции электровосстановления кислорода.

Каталитический эффект электровосстановления кислорода на платиновом катализаторе впервые был зарегистрирован на никелевом электроде в щелочном растворе с фталоцианином кобальта [177], и с тех пор началось активное изучение различных макроциклов, таких как порфиразины, фталоцианины и порфирины, с введенными ионами металлов. В качестве введенного иона металла чаще выбирают кобальт, реже железо.

В водных электролитах выделяют два основных пути восстановления кислорода:

1. Четырехэлектронный механизм, при котором конечным продуктом является вода (без генерации пероксида водорода);

2. Двухэлектронный механизм, при котором происходит генерация пероксида водорода, который далее может диспропорционировать с выделением воды и кислорода.

Общая схема процесса электровосстановления кислорода имеет следующий вид (рис. 1.18).

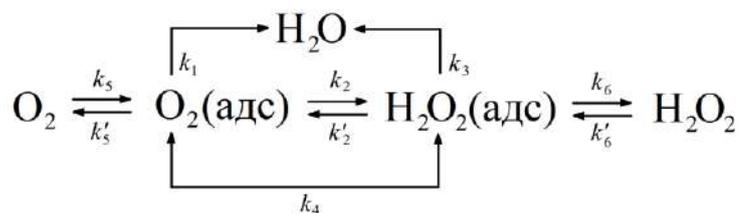


Рис. 1.18. Схема процесса электровосстановления кислорода [178, 179].

На платиновом электроде процесс протекает в основном через диссоциативную адсорбцию кислорода с образованием воды (константа скорости  $k_1$ ). Перекись водорода может образоваться в параллельной реакции ( $k_2$ ). Например, в случае угольного электрода восстановлению подвергается молекулярно адсорбированный кислород. В двухэлектронной реакции образуется перекись водорода, и поскольку  $k_3 \ll k_2$ , ее дальнейшее превращение протекает при значительно более отрицательных потенциалах. На некоторых материалах электрода перекись водорода может каталитически распадаться ( $k_4$ ), окисляться по обратной реакции ( $k'_2$ ). Замедленными могут быть также стадии адсорбции и десорбции кислорода ( $k_5$  и  $k'_5$ ) или пероксида водорода ( $k_6$  и  $k'_6$ ). Явление электрокатализа может заключаться в ускорении любой из стадий этого процесса [178].

Механизм протекания реакции восстановления кислорода [180] определяется величиной рН электролита (таблица 1.3).

Таблица 1.3. Реакции восстановления кислорода по двух- и четырех- электронному механизму в различных средах.

Раствор	Двухэлектронный механизм	Четырехэлектронный механизм
	Реакция восстановления кислорода	
Кислый	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Щелочной	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Среди большого количества соединений, проявляющих электрокаталитическую активность к восстановлению кислорода, лишь немногие можно применять в *гомогенном катализе*. Наилучшими каталитическими свойствами обладают белки, так как они имеют специфическую упорядоченную структуру. Однако получаемые искусственные структуры имеют достаточно сложную схему синтеза [180]. Тем не менее, известны соединения на

основе мономерных порфиринов и дипорфиринов кобальта, которые можно применять в гомогенном катализе [181]. Восстановление кислорода на таких сложных многоцентровых катализаторах проходит по четырех-электронному механизму в случаях, когда структура молекулы благоприятствует образованию связи молекулы кислорода сразу с двумя центрами ...М - О - О - М.... В противном случае, как правило, реализуется двухэлектронный механизм.

*Гетерогенные катализаторы* представляют собой адсорбированные полимерные или кристаллические слои на поверхности графитового электрода, то есть модифицированные электроды. Адсорбцию активного вещества проводят несколькими способами: спонтанная адсорбция (некоторые макроциклы обладают высоким сродством к графитовому электроду, например, протопорфирин IX или октаэтилпорфирин кобальта), осаждение (проводят испарение легко летучего растворителя с поверхности электрода, на которой остается пленка растворенного вещества), ковалентные взаимодействия (порфирин функционализируют группами, которые образуют ковалентные связи с поверхностью электрода), вакуумное напыление и другие.

Большое значение для использования порфириносодержащих материалов в качестве катализаторов электровосстановления кислорода имеет центральный ион металла порфиринового гетероцикла. Например, в случае тетрафенилпорфиринов при всех значениях рН и дибензотетраазааннуленов в кислых и щелочных растворах, каталитическая активность уменьшается в ряду [178]:

$\text{Co (II)} > \text{Fe (II, III)} > \text{Ni (II)}, \text{Cu (II)}$  (в случае тетрафенилпорфиринов),

$\text{Co (II)} > \text{Mn (II)} > \text{Fe (II, III)} > \text{Ni (II)}, \text{Cu (II)}$  (в случае дибензотетраазааннуленов)

Соответственно, наибольшей каталитической активностью обладают макроциклы с кобальтом в качестве центрального иона.

Помимо того, что кобальтовые порфирины могут применяться в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода [153–155], они также катализируют окисление воды [156–157]. Более того, исследуется потенциальное применение кобальтовых порфиринов в реакции восстановления углекислого газа в водных растворах [158] и электроокисления различных органических соединений, например, *L*-цистеина и различных биогенных аминов [159].

### **1.5. Заключение**

Таким образом, в данной главе освещены некоторые аспекты современного состояния исследований в области проводящих полимеров, включая их способы синтеза, свойства и возможности практического использования, а также в области порфириновых соединений. Описаны уникальные свойства порфиринов, и представлен широкий спектр

возможных областей применения порфиринасодержащих материалов. После предложенной Линдсеем [2, 3] эффективной методики трехстадийного синтеза незамещенного порфирина – порфина с координированным ионом магния, MgP, был разработан подход к созданию электроактивного гомополимера, состоящего из непосредственно связанных молекул порфина магния (полипорфин магния типа I, pMgP-I) посредством электроокисления соответствующего мономера [4], что позволило объединить в одном материале уникальные свойства порфиринов с достоинствами сопряженных полимеров.

Однако до сих пор не было проведено систематических исследований влияния условий синтеза на свойства образующегося полимерного материала. При этом установление закономерностей, определяющих взаимосвязь условий синтеза полипорфинов с их структурой и свойствами, позволило бы целенаправленно управлять характеристиками образующегося продукта. В настоящей работе предполагается получение информации о структурных особенностях образующегося полимерного продукта путем исследования процесса электрополимеризации порфина магния спектроскопическим методом и методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания.

Также актуальной задачей в плане расширения семейства полипорфинов является введение ионов металлов в порфиновый гетероцикл уже сформированного полипорфинового покрытия и получение таким образом полиметаллопорфинов. В настоящей работе будут предложены способы введения ионов переходных металлов в безметаллическую полипорфиновую матрицу из концентрированных и разбавленных растворов солей металлов путем ионного обмена и электрохимически индуцированного ионного обмена. Электрокаталитическая и сенсорная активность полученных предложенными способами полиметаллопорфинов будет протестирована в ряде модельных реакций.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Электрохимические методы получения покрытий и определения их характеристик

#### 2.1.1. Подготовка растворителей, реагентов, электролитов и электродов

Для электрохимических экспериментальных процедур использовали предварительно подготовленные органические растворители. Ацетонитрил (АН, производитель производителя Fisher Chemical), дихлорметан (ДХМ, производитель Scharlau), диметилсульфоксид (ДМСО, производитель Lab Scan), тетрагидрофуран (ТГФ, производитель Lab Scan) использовали квалификации «чистый для ВЭЖХ» (HPLC-gradient grade). Для подготовки органических растворителей применяли два метода – дистилляцию согласно методике [182] и осушку молекулярными ситами с размером пор  $4 \text{ \AA}$  путем выдерживания порции растворителя над слоем сит в течение как минимум суток.

В качестве фонового электролита в работе использовали следующие соли: гексафторфосфат тетрабутиламмония ( $\text{TBAPF}_6$ , Fluka,  $> 99 \%$ ), тетрафторборат тетраэтиламмония ( $\text{TEABF}_4$ , Acros Organics,  $99 \%$ ), перхлорат тетраэтиламмония ( $\text{TEAClO}_4$ , Carlo Erba,  $98 \%$ ).  $\text{TBAPF}_6$  и  $\text{TEABF}_4$  перед экспериментом хранили в течение как минимум недели в сушильном шкафу при температуре  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Все перечисленные соли перед приготовлением рабочих растворов для электрохимических измерений подвергали осушке по следующей методике: навеску соли помещали в электрохимическую трехэлектродную ячейку, снабженную якорем магнитной мешалки, ячейку подсоединяли к вакуумно-аргоновой системе Шленка, пятикратно деаэрировали, чередуя наложение вакуума и заполнение ячейки аргоном (аргон 5.0,  $99.999 \%$ , Линде Газ Рус), затем ячейку вакуумировали и сушили навеску соли под вакуумом при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение часа, используя в качестве источника нагрева магнитную мешалку с подогревом, при этом нижнюю часть ячейки погружали в расположенную на нагревательной поверхности мешалки емкость со сплавом Вуда. По истечении часа прекращали нагрев и после охлаждения стенок ячейки до  $25 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$  замещали вакуум в ячейке на аргон. В случае последующего приготовления раствора мономера в ячейке навеску мономера добавляли к навеске соли и подвергали осушке вместе с ней.

Все электрохимические исследования за исключением спектроэлектрохимических измерений, основные аспекты методики эксперимента которых отражены в разделе 2.2, выполняли в трехэлектродной электрохимической ячейке преимущественно с разделенными пространствами для рабочего и вспомогательного электродов (рис. 2.1).

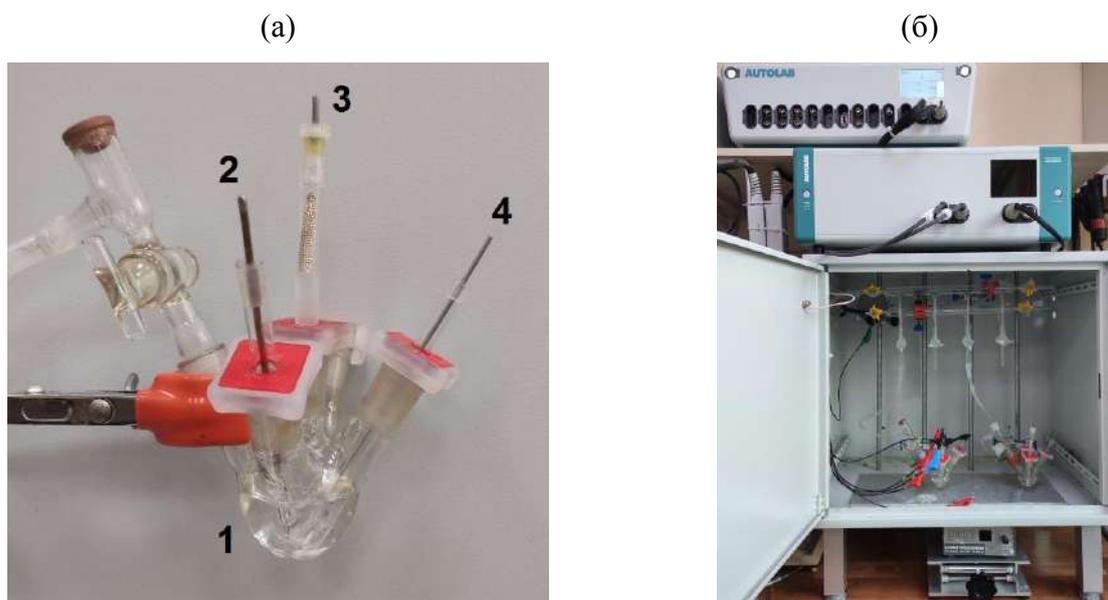


Рис. 2.1. (а) Фотография трехэлектродной электрохимической ячейки без разделения пространства для рабочего и вспомогательного электродов: 1 – рабочий раствор; 2 – рабочий электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – противозлектрод. (б) Фотография экспериментальной установки, включающей электрохимические ячейки, магнитную мешалку, вакуумно-аргоновую систему Шленка, клетку Фарадея и потенциостат.

Ячейку, снабженную якорем магнитной мешалки, подключали к вакуумно-аргоновой системе Шленка и помещали в клетку Фарадея, экранирующую внутреннее пространство клетки от внешних электромагнитных полей и представляющую собой металлический ящик. В целях перемешивания компонентов рабочего раствора, а также его деаэрирования использовали магнитную мешалку, которую фиксировали под клеткой Фарадея при помощи лабораторного подъемного столика. Электрохимические измерения проводили на потенциостатах ПИ-50PRO-3 (Elins) и Autolab PGStat 302N (Metrohm).

В качестве рабочих электродов использовали электроды в форме диска, представляющие собой поперечное сечение платиновой проволоки или стеклоуглеродного стержня (GC) с изолированными боковыми поверхностями и площадью  $0.785 \text{ мм}^2$  и  $0.20 \text{ мм}^2$ , а также использовали платиновую фольгу толщиной 50 мкм и оптически прозрачные ИТО-электроды с площадью погружаемой в раствор части  $0.32 \text{ см}^2$  и  $0.42 \text{ см}^2$  соответственно. ИТО-электроды представляют собой стеклянные пластины, покрытые с одной стороны электропроводным слоем смешанного оксида индия и олова. В качестве рабочего электрода для электрохимических измерений методом ВДЭК использовали электрод, имеющий платиновый диск диаметром 4 мм и платиновое кольцо с тефлоновым изолятором между ними и снаружи кольца. В качестве рабочего электрода для исследований методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания использовали кварцевый диск с резонансной частотой 5 МГц, на круговые поверхности которого с двух сторон напылены тонкие слои платины, при этом геометрическая

площадь поверхности платины, контактирующей с раствором, составляла 0.418 см<sup>2</sup>. Подробное описание экспериментальной установки для электрохимических исследований методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания приводится в разделе 2.3. В качестве рабочего электрода для испытаний полипорфиновых покрытий в ячейке симметричного суперконденсатора использовали диск углеродной бумаги TGP-H-060 (Tohoku), имеющей негидрофобизированную поверхность ~1 м<sup>2</sup>/г и толщину 0.19 мм, диаметр диска составлял 1.6 см, экспериментальное оформление исследований приводится в разделе 5.1.

Противоэлектрод для электрохимических измерений представлял собой платиновую проволоку и в некоторых экспериментах (указано в описаниях к экспериментам) отделялся от рабочего объема перегородкой из спеченного стекла. В качестве электрода сравнения использовали ион-металлический серебряный электрод Ag/Ag<sup>+</sup> с концентрацией ионов серебра 10 мМ на фоне АН раствора 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, потенциал данного электрода на 100 мВ отрицательнее формального потенциала редокс-пары Fc/Fc<sup>+</sup> в том же растворителе [183]. Электрод сравнения отделяли от рабочего объема двойной (а в эксперименте с ВДЭК – тройной) перегородкой из спеченного стекла, при этом нижнюю часть заполняли раствором фонового электролита, аналогичного используемому в этом качестве в составе рабочего раствора. В водных растворах использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения Ag/AgCl, KCl(нас.) (ХСЭ). Все потенциалы в работе приведены относительно обозначенных электродов сравнения, используемый электрод сравнения далее обозначен в тексте. Для пересчета потенциалов ХСЭ в шкалу ион-металлического серебряного электрода Ag/Ag<sup>+</sup> использовали величину  $\Delta E (Ag/Ag^+ - ХСЭ) = + 0.3 \text{ В}$ .

#### *Подготовка поверхности электропроводной подложки к осаждению*

Подготовку рабочей поверхности электродов к осаждению проводили с целью удаления следов примесей, нарушающих контакт с раствором электролита. Для подготовки поверхности компактных дисковых электродов (платинового и стеклоуглеродного) проводили их полировку на синтетической шлифовальной ткани (полировальном сукне) с коротким ворсом с нанесенной суспензией алмазного порошка с размером зерен 1 мкм (Ака-Poly, Акасел). Полировку осуществляли движениями, описываемыми восьмерку, с контролем сохранения перпендикулярной ориентации электрода относительно шлифовальной ткани в процессе полировки во избежание завала края поверхности электрода. Затем конец электрода с рабочей поверхностью помещали в емкость с АН и подвергали обработке в ультразвуковой ванне (Bandelin Sonorex Digitec DT 100) в течение 3 минут с последующим высушиванием поверхности на воздухе.

Поверхность ГТО-электрода подготавливали, обрабатывая пластину последовательным погружением в раствор 10 % NaOH (ХЧ, Химмед) на 10 секунд, затем в дистиллированную воду, после чего в раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц., Sigma Tech, > 93.6 %) на 30 секунд, затем снова в дистиллированную воду. Процедуру повторяли 5 раз. Далее пластину тщательно промывали дистиллированной водой, помещали в емкость с АН и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут, после чего извлекали из емкости с АН в сухую емкость, выдерживали в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 15 минут, после чего использовали в электрохимических измерениях. Для осуществления последних при помощи тестера напряжения Мультиметр определяли сторону пластины с нанесенным электропроводным слоем и закрепляли пластину в держателе проводящей стороной к контакту.

Поверхность платиновой фольги очищали путем ее обработки свежеприготовленной смесью раствора концентрированной серной кислоты и пероксида водорода (37 % мед., Химмед) в объемном соотношении 3:1. Обработку осуществляли в течение 10 минут, затем платиновую фольгу извлекали из раствора, промывали дистиллированной водой, затем АН, остатки АН удалялись бумажным полотенцем, после чего фольгу отжигали в пламени газовой горелки. После отжига платиновую фольгу закрепляли в держателе и вводили в ячейку для проведения электрохимических измерений.

#### *Приготовление раствора электролита*

Практически в каждом эксперименте настоящей работы использовали два типа растворов – раствор мономера в фоновом электролите для электрохимического синтеза покрытий полипорфина магния и безмономерный раствор фонового электролита для характеристики модифицированных полипорфинами электродов. Синтез мономера – незамещенного порфина магния, MgP, – осуществляли в три стадии по методикам, описанным в работах [184, 2, 3]. Для приготовления раствора мономера в ячейку с навеской фонового электролита (0.3874 г для TBAPF<sub>6</sub>, что соответствует концентрации 0.1 М) и мономера порфина магния (0.00166 г, что соответствует концентрации 0.5 мМ) после процедуры осушения по методике, представленной выше, при помощи стеклянного шприца вводили 10 мл дистиллированного и осушенного молекулярными ситами АН и 1.72 мкл лутидина (2,6-диметилпиридина производства Sigma Aldrich, 99 %, что соответствует концентрации 1.5 мМ) при помощи микропипетки, после чего раствор перемешивали при помощи магнитной мешалки до полного растворения реагентов. После этого рабочий раствор в ячейке деаэрировали путем многократного (5 – 10 повторений) чередования наложения вакуума и заполнения ячейки аргоном. Затем в ячейку вводили

вспомогательный электрод, электрод сравнения и подготовленный к электроосаждению рабочий электрод. Во время эксперимента в ячейке при помощи соединения с системой Шленка поддерживали избыточное давление аргона (20 – 30 мм водяного столба) для исключения попадания кислорода и воды из атмосферы.

Для приготовления безмономерного раствора фонового электролита, используемого для характеристики модифицированных полипорфинами электродов, проводили все вышеописанные процедуры, за исключением добавления мономера и акцептора протонов в ячейку.

### **2.1.2. Электрополимеризация порфина магния и редокс-отклики полипорфиновых покрытий**

Полимерное покрытие полипорфина магния со структурой типа I (pMgP-I) на рабочем электроде получали, используя потенциостатический режим поляризации, задавая потенциал 0.35 В относительно ион-металлического серебряного электрода сравнения Ag/Ag<sup>+</sup>. Данное значение потенциала отвечает потенциалу первой волны окисления MgP в растворе АН. Получение проводили в растворе мономера, подготовленном согласно разделу 2.1.1, при комнатной температуре без перемешивания. Время проведения процесса устанавливали таким образом, чтобы пропущенный заряд отвечал толщине покрытия в диапазоне от 50 до 200 нм, исходя из следующей оценки взаимосвязи заряда осаждения с количеством полимера для MgP: увеличение толщины примерно на 12 нм при пропускании анодного заряда в 1 мКл/см<sup>2</sup> [4]. По окончании процесса, т.е. при пропускании требуемой величины заряда, поляризацию отключали и извлекали рабочий электрод с образованным полимерным покрытием. Полученный образец промывали АН для удаления рабочего электролита, после чего использовали для дальнейших испытаний. Раствор в ячейке использовали для нанесения покрытия на следующий образец.

Для получения полимерного покрытия со сшитой структурой типа II (pMgP-II) образец со сформированным покрытием pMgP-I помещали в ячейку с ацетонитрильным раствором фонового электролита, подготовленным согласно разделу 2.1.1. Покрытие pMgP-II получали путем окислительной трансформации исходного слоя pMgP-I на поверхности рабочего электрода. Для этого при помощи потенциостата выполняли его поляризацию в режиме циклической развертки потенциала в пределах от -2.2 до 1.0 В со скоростью развертки 0.1 В/с. Циклирование продолжали вплоть до установления устойчивого вольтамперометрического отклика трапециевидной (псевдоемкостной) формы со сбалансированными значениями зарядов катодного и анодного полуциклов. В зависимости от толщины исходного покрытия pMgP-I процедура электродной

трансформации укладывается в 10 – 15 циклов. Также трансформацию выполняли в гальваностатическом режиме до потенциала 1 В. По окончании процесса поляризацию отключали и извлекали рабочий электрод с образованным полимерным покрытием рMgP-II. Полученный образец промывали АН и далее использовали.

Для электрохимической характеристики полипорфиновых покрытий регистрировали их редокс-отклик в ацетонитрильном растворе фонового электролита, подготовленном согласно разделу 2.1.1. Использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с. Для характеристики использовали диапазоны потенциалов, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Диапазоны потенциалов для характеристики полипорфинов методом ЦВА.

полипорфины	диапазон потенциалов	
рMgP-I	узкая область потенциалов	от -0.5 В до 0.4 В
	широкая область потенциалов	от -2.2 В до 0.4 В
рMgP-II	широкая область потенциалов	от -2.2 В до 1.0 В

Анодный предел циклирования для рMgP-I выбирали исходя из того, что он дает устойчивый редокс-отклик в растворе фонового электролита при условии, что потенциал электрода не превышает значения 0.4 В, при более высоких значениях потенциала начинается процесс окислительной трансформации рMgP-I в рMgP-II.

### 2.1.3. Определение количественных характеристик процессов электрополимеризации и электроактивности получаемых полимерных покрытий

Основные закономерности процесса электрополимеризации в отношении зарядового и материального баланса описываются приведенными авторами работы [185] следующими величинами и соотношениями между ними: интегральные характеристики редокс-отклика покрытия проводящего полимера, а именно заряды положительного ( $Q_+$ ) и отрицательного ( $Q_-$ ) заряжения покрытия своей величиной и сбалансированностью позволяют судить о толщине и качестве покрытия, а также о характере проходящих в нем необратимых изменений. Заряд, затрачиваемый на окисление/восстановление уже сформированного покрытия в безмономерном растворе фонового электролита и пропорциональный количеству накопленного полимера, можно найти по формуле 2.1.

$$Q_{\text{redox}} = (|Q_+| + |Q_-|) / 2 \quad (2.1)$$

Этот заряд, отнесенный к заряду, пропущенному на стадии осаждения,  $Q_{\text{tot}}$ , характеризует как максимальную степень окисления в доступном интервале потенциалов, так и эффективность процесса полимеризации:

$$\eta = Q_{\text{redox}} / Q_{\text{tot}} = \alpha_{\text{redox}} f_{\text{mon}(\text{redox})} (2 + \alpha_{\text{polym}})^{-1} f_{\text{polym}} \quad (2.2)$$

где  $f_{\text{polym}} = Q_{\text{polym}}/Q_{\text{tot}}$  - отношение заряда, затраченного на образование полимерных цепей и их зарядение, к полному заряду в ходе этого процесса (зарядовая эффективность процесса полимеризации);

$f_{\text{mon(redox)}}$  - доля мономерных звеньев внутри полимерного покрытия, которые являются редокс-активными в ходе развертки потенциала;

$\alpha_{\text{polym}}$  и  $\alpha_{\text{redox}}$  - средние степени заряжения мономерного звена в покрытии при потенциале полимеризации и максимальном потенциале редокс-циклирования.

При достаточно низком потенциале полимеризации не происходит процесса «переокисления» полимерных цепей, так что в этом случае можно предполагать, что доля активных мономерных звеньев близка к 1. При этом степени окисления при потенциале полимеризации и максимальном потенциале редокс-циклирования различаются мало (по сравнению с величиной  $2 + \alpha_{\text{redox}}$ ), что приводит к упрощенной формуле для отношения зарядов редокс процесса и пропущенного во время электроосаждения покрытия:

$$\eta = \alpha_{\text{redox}}(2 + \alpha_{\text{redox}})^{-1} f_{\text{polym}} \quad (2.3)$$

Все вышеперечисленные параметры достаточно полно характеризуют процесс электрополимеризации и зарядовый баланс.

## 2.2. Спектроэлектрохимические измерения

Для осуществления спектроэлектрохимических измерений использовали спектроэлектрохимическую ячейку, позволяющую одновременно с регистрацией спектров поглощения осуществлять электрохимическую поляризацию электрода, фото и схематическое изображение ячейки представлены на рис. 2.2.

Ячейка изготовлена из стандартной кварцевой кюветы с длиной оптического пути 10 мм, снабжена специальным фланцем для крепления крышки с отверстиями для электродов (рабочего электрода, электрода сравнения и противоиэлектрода) и имеет отверстие для подключения конструкции к вакуумно-аргоновой системе Шленка. Также ячейка снабжена якорем магнитной мешалки для проведения процесса электролиза при непрерывном перемешивании с целью обеспечения регулярного перемещения мономера к поверхности рабочего электрода и равномерного распределения растворенных (промежуточных) продуктов электролиза по всему объему раствора. Противоелектрод представлял собой платиновую спираль и отделялся от рабочего объема двойной перегородкой из спеченного стекла, благодаря чему исключалось влияние продуктов катодной реакции на результаты электрохимических и спектральных измерений. В качестве электрода сравнения использовали ион-металлический серебряный электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , электрод отделяли от рабочего объема также двойной перегородкой из спеченного стекла. В качестве рабочего электрода использовали платиновую сетку. Для

экспериментов с раствором MgP концентрации 0.5 мМ с целью уменьшения длины оптического пути в ячейку помещали кварцевый спейсер (кварцевый цилиндр), выполняющий роль инертной вставки, которая вытесняет часть раствора из внутреннего (лежащего на пути луча) объема ячейки. Уменьшение длины оптического пути было необходимо из-за высоких значений коэффициентов молярной экстинкции порфиринов (порядка  $10^4$  л моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для Q-полос и  $10^5$  л моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для полосы Core). Используемый спейсер снижал длину оптического пути кюветы до 2 мм, т.е. в 5 раз, что позволило избежать насыщения поглощения света раствором в основной части спектра (кроме полосы Core).

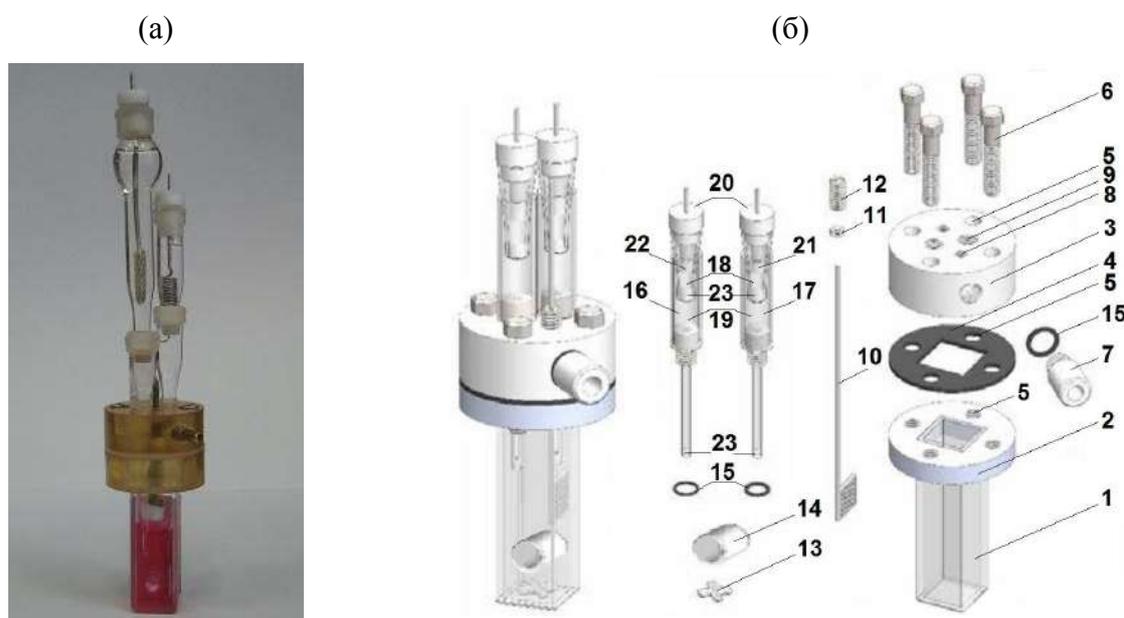


Рис. 2.2. Фотография (а) и схематическое изображение (б) спектроэлектрохимической ячейки [186]: 1 – кварцевая кювета, 2 и 3 – диски из эпоксидной смолы, 4 – герметизирующая прокладка, 5 – сквозные отверстия под винты, 6 – винты, 7 – патрубок, 8 – сквозное отверстие для рабочего электрода, 9 – сквозные отверстия для платинового противоэлектрода и электрода сравнения, 10 – рабочий электрод, 11 и 12 – полые шпильки, 13 – якорь магнитной мешалки, 14 – кварцевый цилиндр, 15 – уплотнительные кольца, 16 – электрод сравнения, 17 – платиновый противоэлектрод, 18 и 19 – сужающиеся стеклянные емкости (цилиндры), 20 – тefлоновая пробка, 21 – спираль из платины, 22 – спираль из серебра, 23 – пористая перегородка из спеченного стекла.

Перед экспериментом спектроэлектрохимическую ячейку с электродами и якорем магнитной мешалки заполняли аргоном и взвешивали, после чего в ячейку вводили 2.0 – 2.5 мл ацетонитрильного раствора, содержащего TBAF<sub>6</sub> концентрации 0.1 М. Ячейку помещали в спектрофотометр Lightwave II (Biochrome) и регистрировали базовую линию. Затем конструкцию разбирали, составные части промывали, после чего в ячейку вводили 2.0 – 2.5 мл раствора MgP в ацетонитрильном растворе фонового электролита с добавлением акцептора протонов лутидина. В ячейку погружали якорь магнитной мешалки, спейсер, рабочий электрод, противоэлектрод и электрод сравнения. Раствор

деаэрировали кратковременным наложением вакуума, осуществляли повторное взвешивание для определения точного объема раствора с учетом потерь растворителя при вакуумировании.

Плотность ацетонитрильного раствора, содержащего ТВАРF<sub>6</sub> концентрации 0.1 М,  $\rho_{\text{soln}}$ , найденная по формуле 2.4, составила 0.79 г/см<sup>3</sup>.

$$V_{\text{soln}} = m_{\text{soln}} / \rho_{\text{soln}}, \quad (2.4)$$

где  $V_{\text{soln}}$ ,  $m_{\text{soln}}$ ,  $\rho_{\text{soln}}$  – объем, масса и плотность раствора.

Начальную концентрацию MgP перед электролизом ( $c_{\text{MgP}}^0$ ) определяли по максимуму поглощения при длине волны 535 нм его основной Q-полосы по формуле 2.5.

$$c_{\text{MgP}}^0 = A_{535}^0 / L_{\text{opt}} \varepsilon_{535}, \quad (2.5)$$

где  $A_{535}^0$  - максимум поглощения при длине волны 535 нм основной Q-полосы MgP;

$L_{\text{opt}}$  – длина оптического пути;

$\varepsilon_{535}$  - коэффициент молярной экстинкции, составляющий  $13737 \pm 85$  л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>.

Последний был найден путем предварительной калибровки соотношения концентрация/поглощение в экспериментах без деаэрирования растворов. Также концентрацию MgP определяли на основе поглощения раствора в максимуме другой полосы поглощения – 308 нм, коэффициент молярной экстинкции которой ( $\varepsilon_{308}$ ) составлял  $18275 \pm 100$  л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Затем по формуле 2.6 определяли общее количество мономера ( $N_{\text{MgP}}^0$ ) в растворе перед электролизом.

$$N_{\text{MgP}}^0 = c_{\text{MgP}}^0 V_{\text{soln}} \quad (2.6)$$

Для процесса электролиза были выбраны две рабочие концентрации мономера – 0.1 мМ (разбавленный раствор) и 0.5 мМ (концентрированный раствор), при этом для концентрированного раствора в ячейку вводили кварцевый спейсер. Кроме мономера рабочий раствор содержал растворитель АН, ТВАРF<sub>6</sub> концентрации 0.1 М и акцептор протонов лутидин в количестве трех эквивалентов по отношению к мономеру, т.е. концентрации 0.3 мМ для разбавленного раствора мономера и 1.5 мМ для концентрированного.

После введения рабочего раствора и электродов в ячейку, ее снова помещали в спектрофотометр, электроды подсоединяли к разъемам потенциостата Autolab PGSTAT302N, после чего производили синхронный запуск измерений (спектров поглощения и потенциостатической хроноамперограммы), задавая на рабочем электроде потенциал, отвечающий электрополимеризации MgP (0.35 В относительно Ag/Ag<sup>+</sup> электрода сравнения). Параллельно через определенные промежутки времени регистрировали спектры поглощения раствора в диапазоне 200 – 900 нм.

### 2.3. Электрохимическое пьезокварцевое микровзвешивание

Для определения выхода по току процесса электрополимеризации MgP, а также для получения информации о характере ионного обмена образующегося полимерного покрытия с раствором фонового электролита в настоящей работе были проведены измерения методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, реализованном как непосредственно в процессе роста покрытия в растворе мономера при наложении соответствующего процессу электрополимеризации MgP потенциала, так и в процессах последующего заряжения-разряжения покрытия в безмономерном растворе фонового электролита. Измерения проводили в стандартной электрохимической трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами между рабочим электродом и противозлектродом, в качестве рабочего электрода использовали плоский кварцевый диск с напыленной с двух сторон платиной (International Crystal Manufacturing, USA), резонансная частота кварцевого кристалла 5 МГц (рис. 2.3).

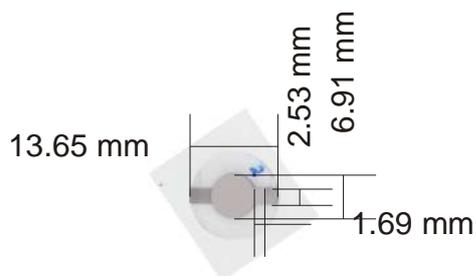


Рис. 2.3. Кристалл для электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания.

Кристалл помещали в специальный зажим держателя, позволяющего одну сторону с платиновым покрытием привести в контакт с раствором электролита в ячейке, а вторую – изолировать от контакта с ним (рис. 2.4). Геометрическая площадь поверхности платины, контактирующей с раствором, составляет  $0.42 \text{ cm}^2$ .

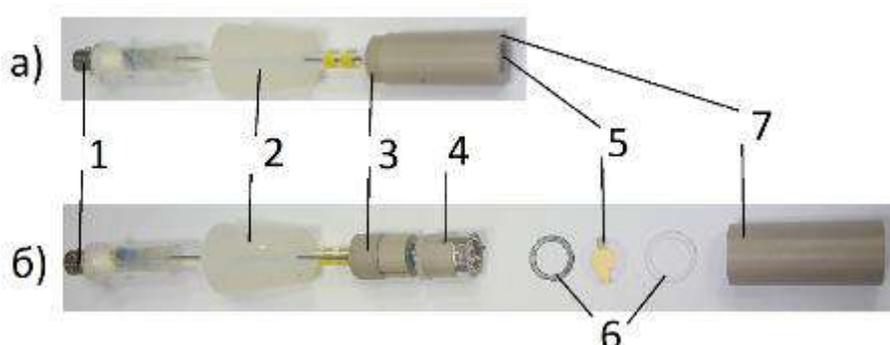


Рис. 2.4. Держатель кварцевого кристалла: (а) - в сборе; (б) – в разобранном состоянии. 1 – BNC разъем, 2 – силиконовая пробка №19, 3 – прижимная гайка, 4 – токоподводы к двум сторонам кварцевого кристалла, 5 – кварцевый кристалл, 6 – герметизирующие прокладки, 7 – наружный колпачок.

Оба электрода (оба слоя платины) присоединяли к специальному генератору/анализатору высокочастотных импульсов напряжения SRS QCM 200 (Stanford Research Systems), позволяющему следить за изменением резонансной частоты кварцевого кристалла, а один из электродов (контактирующий с раствором) дополнительно подключали к потенциостату Autolab PGstat 302N, осуществляющему его поляризацию при помощи погруженных в тот же раствор вспомогательного электрода и электрода сравнения. Оба прибора синхронизировались по времени, благодаря чему общее количество полимерного продукта на поверхности электрода можно поставить в соответствие текущему значению резонансной частоты кристалла, сдвиг которой относительно начального значения (до пропускания тока через полимеризационный раствор) пропорционален изменению его массы. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую фольгу, отделенную от основного объема ячейки перегородкой из спеченного стекла. В качестве электрода сравнения использовали ХСЭ для измерений в водных средах и ион-металлический электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  для неводных растворов. На рис. 2.5а показан держатель, установленный в трехэлектродную ячейку (центральное горло), вместе с электродом сравнения (справа) и противоэлектродом (слева). На заднем плане слева – переходник для подключения ячейки к вакуумно-аргоновой системе Шленка. Экспериментальное оформление установки для измерений проиллюстрировано на рис. 2.5б, в.

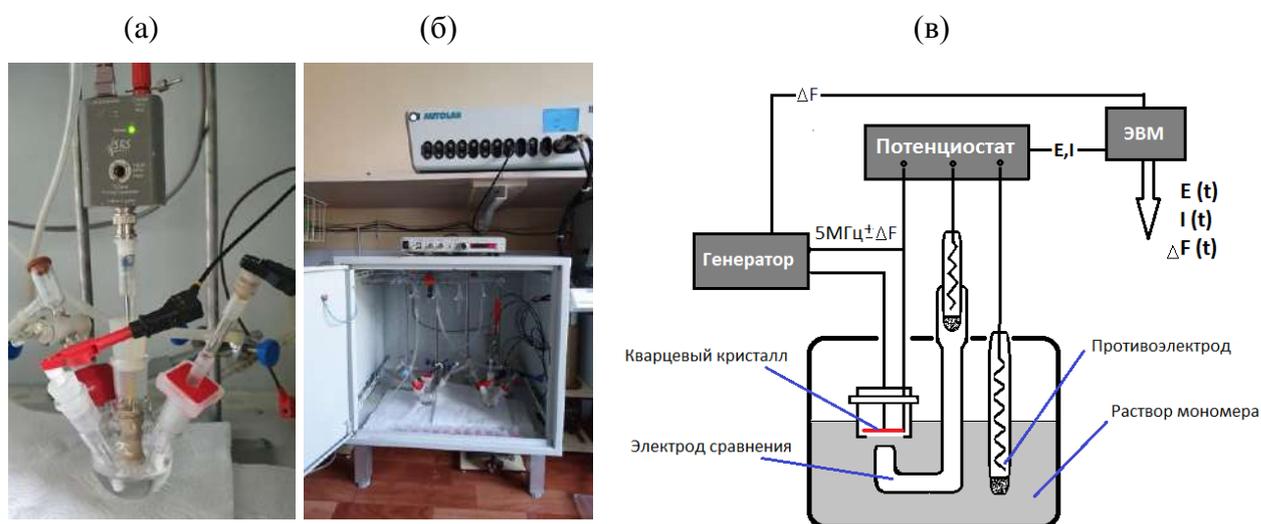


Рис. 2.5. (а) Фото трехэлектродной электрохимической ячейки с держателем кварцевого кристалла. (б) Установка для измерений методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания. Ячейки, между которыми переносится рабочий электрод, помещены в металлический ящик, выполняющий роль клетки Фарадея и штатива для крепления вакуумно-аргоновой системы Шленка. (в) Схематическое изображение трехэлектродной электрохимической ячейки с держателем кварцевого кристалла.

Перенос держателя с закрепленным кварцевым кристаллом между ячейками с электролитами требуемого состава осуществляли без демонтажа кристалла. Промежуточную промывку держателя с кварцевым кристаллом при переносе из одной ячейки в другую осуществляли погружением рабочей части держателя с кристаллом в емкость с АН.

Экспериментальная часть работы состояла из четырех основных этапов:

1. Определение истинной электрохимически доступной площади поверхности платины на кварцевом кристалле. Для этого определяли фактор шероховатости платинового покрытия по реакции десорбции водорода с покрытия из раствора 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Эксперимент проводили в режиме ЦВА в пределах потенциала от -0.23 В до 1.2 В относительно ХСЭ и скорости развертки потенциала 0.1 В/с с параллельной регистрацией сдвига резонансной частоты.

2. Калибровка кварцевого кристалла, покрытого слоями платины. Для калибровки кристалла применяли одноэлектронную реакцию электровосстановления серебра из ацетонитрильного раствора, содержащего 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  (Fluka, > 99.5 %) и 0.1 М  $\text{TBAF}_6$ . Электроосаждение серебра проводилось в режиме ЦВА в пределах потенциала от -0.3 В до 0.5 В относительно ион-металлического  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  электрода сравнения и скорости развертки потенциала 0.01, 0.025 и 0.1 В/с, с синхронным измерением сдвига резонансной частоты. При расчете коэффициента пропорциональности между сдвигом резонансной частоты и изменением массы использовали допущение о 100 %-м выходе по току процесса осаждения/растворения серебра на поверхности платины.

3. Осаждение покрытия полипорфина магния. Электроосаждение  $\text{pMgP-I}$  проводили из ацетонитрильных растворов мономера  $\text{MgP}$  различных концентраций: 0.21 мМ, 0.39 мМ, 0.42 мМ и 0.63 мМ. Электрополимеризационная среда содержала также фоновый электролит  $\text{TBAF}_6$  концентрации 0.1 М и протон-акцепторную добавку лутидин концентрации 1.5 мМ. Электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме при потенциале 0.35 В относительно ион-металлического  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  электрода сравнения. Заряд, затраченный на электроокисление мономера, составлял 5 мКл для полимеров, полученных из растворов  $\text{MgP}$  концентрации 0.21 мМ, 0.42 мМ и 0.63 мМ, а также 6 мКл и 20 мКл для концентрации 0.39 мМ. По завершении потенциостатического этапа электрополимеризации выполняли процедуру разрядки покрытия, заключающуюся в линейной развертке потенциала от 0.35 В до потенциала 0.30 В, что отвечает разряженному состоянию полимера.

4. Заряд-разрядные процессы  $\text{pMgP-I}$  в фоновом электролите в режиме ЦВА. Для электрохимических испытаний электрод с покрытием переносили в отдельную ячейку,

содержащую ацетонитрильный раствор фонового электролита (0.1 М TBAPF<sub>6</sub>), где осуществляли поляризацию электрода в режиме ЦВА в пределах потенциала от -0.5 до 0.4 В со скоростью развертки 0.1 В/с. Для оценки характеристик стабильности рMgP-I модифицированный покрытием электрод циклировали в пределах потенциала от -1.5 до 0.4 В со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с в течение 80 циклов.

*Определение истинной электрохимически доступной площади поверхности платины*

На рис. 2.6 представлены ЦВА и изменение заряда в процессе развертки потенциала между -0.23 и 1.20 В (а) и -0.22 и 0.6 В (б) со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с в растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

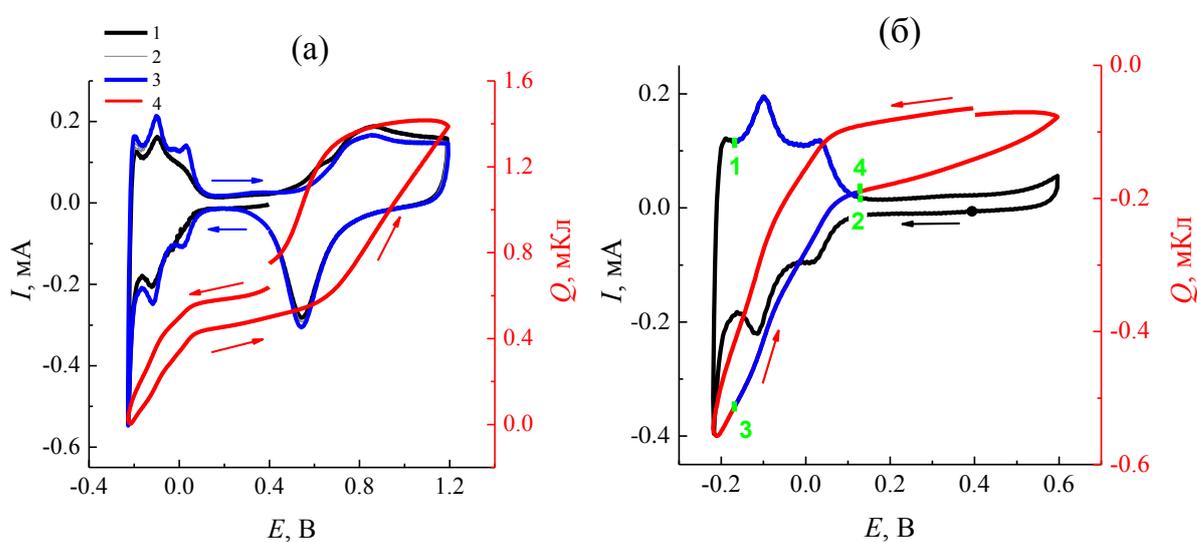


Рис. 2.6. (а) ЦВА кварцевого кристалла с нанесенным платиновым покрытием в растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, диапазон потенциалов от -0.23 до 1.20 В, скорость развертки потенциала 0.1 В/с: первый скан (1), сканы 2-4 (2), пятый скан (3) и отвечающие ЦВА изменения заряда для пятого скана (4); (б) ЦВА кварцевого кристалла с нанесенным платиновым покрытием в растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в диапазоне потенциалов от -0.22 до 0.60 В и отвечающие ЦВА изменения заряда для пятого скана, скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

На рис. 2.6б на ЦВА область десорбции водорода выделена синей кривой от точки 1 до точки 2, соответствующая область на зависимости изменения заряда от потенциала выделена также синей кривой от точки 3 до точки 4. Величина  $\Delta Q$  между точками 3 и 4 составила 315 мкКл, что, учитывая значение заряда монослоя адсорбированного водорода  $2.1 \cdot 10^{-4}$  Кл/см<sup>2</sup> [187], позволило определить электрохимически доступную площадь поверхности платины, составившую 1.5 см<sup>2</sup>. Разделив это значение на величину геометрической площади напыленного на кварцевый кристалл платинового покрытия 0.42 см<sup>2</sup> (см. рис. 2.3 и пояснение к нему), находили фактор шероховатости,

составляющий 3.6. Таким образом, площадь поверхности платинового электрода, на которую производили осаждение полимера – 1.5 см<sup>2</sup>.

#### Калибровка кварцевого кристалла с платиновым покрытием

В целях определения калибровочного коэффициента пропорциональности между сдвигом резонансной частоты и изменением массы осуществляли эксперимент по осаждению серебра из ацетонитрильного раствора его нитрата на фоне ТВАРФ<sub>6</sub> концентрации 0.1 М (рис. 2.7). Баланс зарядов осаждения/растворения серебра оказался наиболее точным для наиболее медленной развертки потенциала, поэтому именно эти данные использовали для расчета. Найденная величина коэффициента пропорциональности между сдвигом резонансной частоты и изменением массы составила 7.10±0.15 нг/Гц, ее в дальнейшем использовали для обработки результатов микровзвешивания покрытия полимера на данном кристалле.

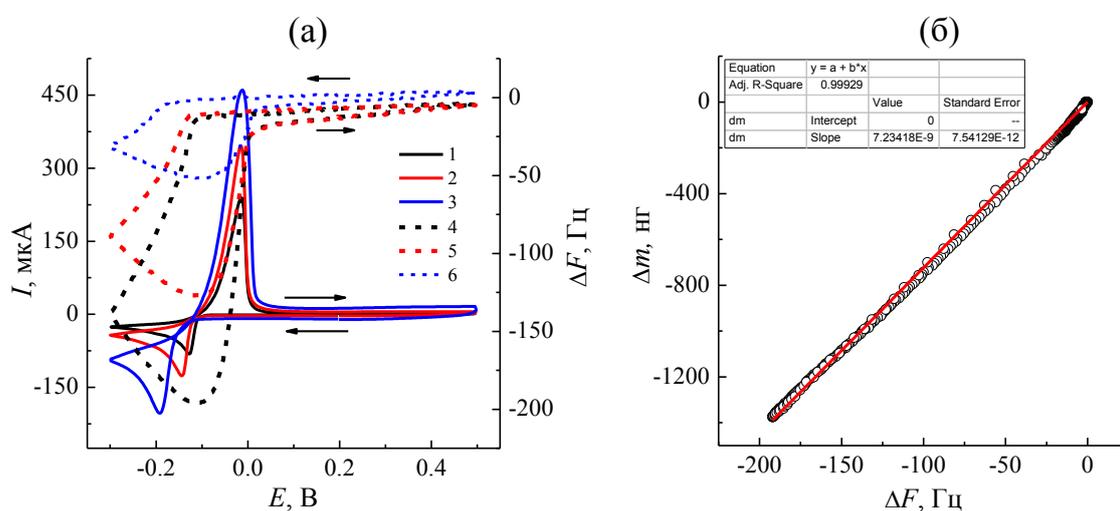


Рис. 2.7. (а) ЦВА кварцевого кристалла с напыленным платиновым покрытием в ацетонитрильном растворе, содержащем 1.0 мМ AgNO<sub>3</sub> и 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, в диапазоне потенциалов от -0.3 до 0.5 В, третий цикл, скорость развертки потенциала 0.010 В/с (1), 0.025 В/с (2), 0.100 В/с (3) и отвечающие ЦВА изменения сдвига резонансной частоты при скорости развертки потенциала 0.010 В/с (4), 0.025 В/с (5), 0.100 В/с (6). (б) Зависимость изменения массы от сдвига резонансной частоты в процессе ЦВА для скорости развертки потенциала 0.010 В/с. Точки – расчет изменения массы серебра по закону Фарадея с использованием результатов интегрирования ЦВА (рис.2.6а, кривая 4), линия – результат линейной аппроксимации, наклон 7.10 нг/Гц.

Процедуру калибровки повторяли для каждого кристалла, использованного в серии измерений, максимальный разброс величины калибровочного коэффициента составлял от 6.2 до 7.1 нг/Гц.

## 2.4. Методы изучения характеристик полипорфиновых покрытий

### 2.4.1. Спектроскопия в УФ-видимой области

Для измерения спектральных характеристик полипорфиновых покрытий проводили осаждение полимерного слоя на поверхность оптически прозрачного ИТО-электрода. Поверхность ИТО-электрода предварительно подготавливали по методике, описанной в разделе 2.1.1. Для регистрации спектров поглощения покрытий модифицированный электрод помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм, заполненную на 2/3 АН. Образец ориентировали проводящей стороной к детектору спектрофотометра и фиксировали в неизменном стационарном положении относительно стенок кюветы при помощи специального крепежного механизма, расположенного в крышке кюветы (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Фото кварцевой кюветы с крепежным механизмом в крышке для измерения спектров поглощения образцов покрытий на ИТО-электроде.

Спектр поглощения регистрировали относительно ИТО-электрода без покрытия, помещенного в кварцевую кювету с АН. Измерения проводили на спектрофотометре Light Wave II (Biochrom) в диапазоне длин волн от 350 до 900 нм, т.к. слой ИТО обладает интенсивным поглощением в ультрафиолетовой области спектра.

Измерение спектров поглощения также проводили для растворов мономера порфина магния в ультрафиолетовом и оптическом диапазоне спектра – от 200 до 900 нм. Регистрацию осуществляли относительно безмономерного раствора без протон-акцепторной добавки с сохранением остальных компонентов раствора в кварцевой кювете с варьируемой длиной оптического пути (2 – 10 мм) в зависимости от проводимых исследований.

### 2.4.2. ИК-спектроскопия

Для измерения спектральных характеристик покрытий рМР (M = Mg, Co, Mn, Fe, Cu) в ИК-диапазоне проводили осаждение полимерного слоя рМР на поверхность платиновой фольги. Поверхность платиновой фольги подготавливали по методике, описанной в разделе 2.1.1.

Спектры регистрировали *ex-situ* (после промывания модифицированной покрытием платиновой фольги в АН и высушивания на воздухе) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на вакуумном ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70v (Германия) с приставкой ATR с алмазным оптическим элементом в диапазоне 50...4000 см<sup>-1</sup>. Условия регистрации: разрешение 4 см<sup>-1</sup>, усреднение сигнала при 50-кратном сканировании, атмосфера в рабочей камере – вакуум.

Интерпретация полученных спектральных характеристик полипорфиновых покрытий различного состава и строения производилась при помощи результатов квантово-химического моделирования металлопорфириновых комплексов и *ab-initio* расчета их ИК-спектров в рамках гибридного метода функционала плотности B3LYP с использованием валентно-двухэкспонентного базиса 6-31G\* с помощью программного комплекса GAUSSIAN-03.

#### **2.4.3. Микроскопические методы (сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия)**

Для характеристики покрытий рМР (M = Mg, Co, Mn, Fe, Cu) методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии проводили осаждение полимерного слоя рМР на различных электропроводящих подложках, в качестве которых использовались поверхности ИТО-электрода и стеклоуглеродного электрода. Поверхность электродов подготавливали по методике, описанной в разделе 2.1.1.

Микроскопические исследования выполняли методами СЭМ на микроскопе Zeiss Supra 25 Oxford Instruments и АСМ на микроскопе Nanoscope IIIa, Digital Instruments в контактном режиме.

#### **2.4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Для характеристики покрытий рМР (M = Mg, Co, Mn, Fe, Cu) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили осаждение полимерного слоя рМР на платиновую фольгу толщиной 50 мкм. Поверхность подложки подготавливалась по методике, описанной в разделе 2.1.1. Спектры методом РФЭС регистрировали на устройстве SIA100 (Cameca Riber apparatus) с немонахроматизированным источником Al K $\alpha$  (1486.6 эВ).

#### 2.4.5. Метод *in situ* измерения зависимости удельной электропроводности тонкой электроактивной пленки на поверхности электрода в контакте с раствором электролита от потенциала электрода

##### *Измерение электропроводности электроактивных покрытий*

Известны методы измерения электропроводности *in situ* с использованием 2х-точечных [25, 188–194] или 4х-точечных [195] электродов, где полимерное покрытие осаждается поверх микрополос, включая изолирующий зазор(ы) между ними, а после осаждения создается разность потенциалов микрополос, в результате чего через покрытие проходит ток. Эти методы дают информацию о зависимости сопротивления покрытия от степени его окисления. Однако, АСМ-исследование покрытия полипиррола – одного из классических представителей группы проводящих полимеров, осажденного на такой микрополосный электрод [194], выявило сложную и неправильную форму внешней поверхности покрытия, что не позволяет определить геометрическую константу, необходимую для пересчета измеренного сопротивления в удельную электропроводность покрытия, даже если предположить, что осаждаемый слой состоит из однородного материала.

В настоящей работе экспериментальное определение удельной электропроводности слоя материала, образующего твердое покрытие на поверхности электрода, осуществляли при помощи метода «скачка потенциала» с высоким разрешением по времени [196], основанного на измерении «высокочастотного сопротивления» системы, состоящей из рабочего электрода в виде диска (небольшого размера по сравнению с расстоянием между его поверхностью и другими электродами ячейки) с изучаемым покрытием и находящегося в контакте с раствором электролита. Сопротивление покрытия определяется пропусканием тока не *вдоль* слоя, как в большинстве канонических методов, а в *нормальном* направлении, т.е. между электродом под покрытием и контактирующим раствором. На систему накладывается скачок потенциала малой амплитуды  $\Delta E$ , который приводит к «первичному» распределению потенциала и тока как внутри покрытия, так и в части раствора, прилегающей к поверхности покрытия. Из-за трехмерного характера этих распределений амплитуды тока и потенциала очень малы за пределами этого слоя раствора, размер которого порядка радиуса диска. В течение короткого промежутка времени после наложения указанного возмущения на систему можно пренебречь как перераспределением концентраций веществ в растворе (в частности, внутри диффузионного слоя) и внутри покрытия, так и изменением зарядов на межфазных границах и межфазными скачками потенциала. Для измерения зависимости сопротивления покрытия от его редокс-состояния в фоновом растворе регистрируют

хроноамперограммы с высоким разрешением по времени (1.5 мкс), характеризующие изменение тока во времени в результате наложения на электрод скачка потенциала от  $E_{st}$  до  $E_{st} + \Delta E$ , где амплитуда скачка  $\Delta E$  составляла 100 мВ. Экстраполяцией линейных участков хроноамперограмм к моменту времени скачка потенциала для ряда значений  $E_{st}$  в полулогарифмических координатах ( $\log I, t$ ) получают значения мгновенного тока, из которого вычисляют суммарное сопротивление системы покрытие-раствор  $R_{tot} = \Delta E/I$ ; ( $R_{tot} = R_c + R_s$ ) для каждого потенциала покрытия до скачка  $E_{st}$ . Поскольку сопротивление слоя раствора ( $R_s$ ) может быть измерено (для того же электрода до нанесения покрытия) или рассчитано (если известна удельная электропроводность раствора), экспериментально измеренное значение  $R_{tot}$  может быть использовано для расчета сопротивления покрытия  $R_c$ , а также его удельной электропроводности,  $\kappa_c$ . Для пересчета найденных значений сопротивления покрытия в величину удельной электропроводности используют соотношения 2.7 – 2.9.

$$R_c = G_c / \kappa_c, \quad (2.7)$$

где  $R_c$  - сопротивлением покрытия;

$G_c$  - геометрическая постоянная;

$\kappa_c$  - удельная электропроводность покрытия

Геометрическая постоянная в данном случае определяется площадью покрытия,  $A_c$ , и его толщиной,  $L_c$ :

$$G_c = L_c / A_c \quad (2.8)$$

$$A_c = \pi r^2 \quad (2.9)$$

Преимуществом метода скачка потенциала с высоким разрешением по времени является возможность проведения измерений *in situ*, т.е. не отделяя покрытие от поверхности электрода, при сохранении его контакта с раствором электролита, причем под контролем потенциала электрода, т.е. окислительного состояния покрытия. В результате метод позволяет изучать изменение электропроводности покрытия в зависимости от степени его окисления. Процедура является «недеструктивной», т.е. покрытие после измерений может быть использовано для других экспериментов. Более того, возможность применения метода к тонким покрытиям на поверхности дискового электрода небольшой площади позволяет получать покрытия максимально высокого качества, т.е. с минимальным числом дефектов их структуры и с максимальной однородностью их свойств вдоль поверхности электрода. Эта процедура может быть проведена для любого электрода «нормального размера», т.е. без необходимости иметь дело с микро/нанозэлектродами, где рост покрытия может демонстрировать «аномальные» черты из-за близости изолирующей части поверхности (эффекты трехфазной границы

электрод/изолятор/покрытие). Однако эту процедуру можно применять, если сопротивление покрытия  $R_c$  больше или сравнимо с сопротивлением раствора  $R_s$ . Если же сопротивление раствора  $R_s$  сильно (более чем в 10 раз) превышает сопротивление покрытия  $R_c$ , то можно заключить, что удельная электропроводность слишком высока для ее измерения данным методом.

*Апробация метода исследования электропроводности тонких покрытий проводящих полимеров [15, 16]*

Для апробирования метода исследовали электропроводность тонких (толщиной около 30 нм) покрытий полипиррола. Покрытия наносили на поверхность электрода путем потенциостатического окисления пиррола (Alfa Aesar, 98 %) из его разбавленного раствора (концентрации 1 мМ) в ацетонитрильном растворе фонового электролита (0.1 М TBAPF<sub>6</sub>). Определение электропроводности проводили в рамках исследования процесса «активации» таких тонких покрытий полипиррола, который проявляется в расширении области их электроактивности в отрицательном направлении с почти равномерным распределением редокс-активности во всем исследуемом диапазоне потенциалов. «Активация» происходила при обработке покрытий методом многоциклового вольтамперометрии в широком диапазоне потенциалов. Экспериментальное оформление работы соответствовало разделу 2.1.1, т.е. исследование проводили в двух электрохимических ячейках – с раствором мономера (где проходило осаждение покрытия) и с безмономерным раствором фонового электролита (где проходила «активация» и характеристика покрытия). В качестве рабочего электрода использовали компактный платиновый дисковый электрод площадью 0.785 мм<sup>2</sup>, противоэлектрод представлял собой платиновую проволоку, без отделения от рабочего объема, в качестве электрода сравнения – ион-металлический серебряный электрод Ag/Ag<sup>+</sup>. Измерения проводили на потенциостате Autolab PGstat 302N.

На рис. 2.9а представлена хроноамперограмма потенциостатического электроосаждения полипиррола на платиновый дисковый электрод при потенциале 0.7 В, на рис. 2.9б – процесс многоциклового вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -2.0 до 0.5 В.

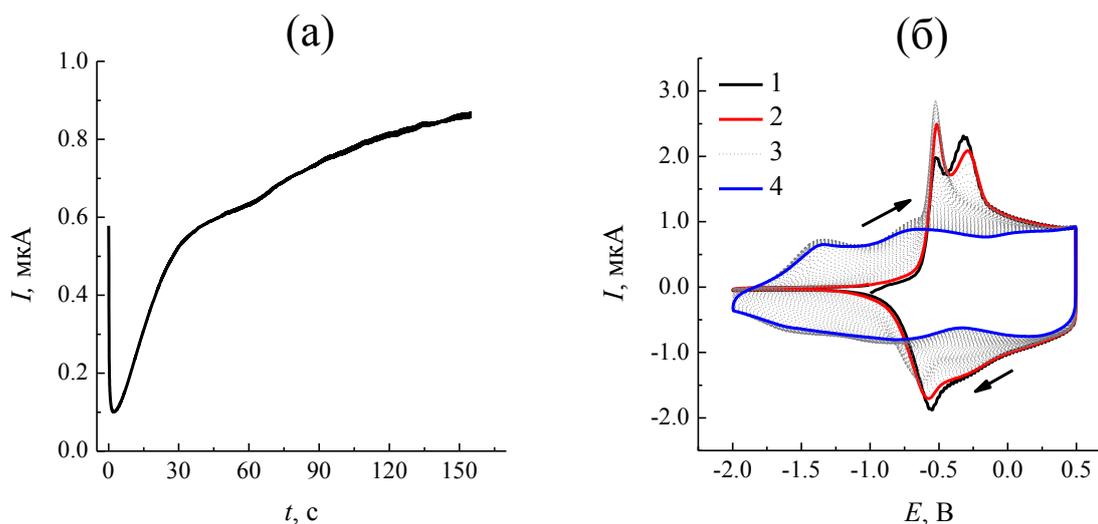


Рис. 2.9. (а) Хроноамперограмма потенциостатического электроосаждения полипиррола из ацетонитрильного раствора 1 мМ пиррола и 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Потенциал осаждения 0.7 В, плотность заряда осаждения 12.7 мКл/см<sup>2</sup>. (б) Многоцикловая вольтамперометрия полученного полипиррольного покрытия в ацетонитрильном растворе фоновое электролита (0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>): цикл 1 (линия-1), 2 (линия-2), 3 – 59 (линии-3) и 60 (линия-4). Диапазон потенциалов: от -2.0 до 0.5 В. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

Толщина полученного покрытия, с учетом заряда осаждения и площади поверхности электрода, согласно источникам [194, 197], составляла около 30 нм. На рис. 2.10 представлены результаты измерения удельной электропроводности покрытия до (черные точки) и после (красные точки) «активации» при наложении серии скачков потенциала. Поскольку толщина покрытия мала, а удельная электропроводность  $\kappa_c$  до активации (черные точки) высока в диапазоне потенциалов от -0.5 В до 0.5 В, сопротивление покрытия  $R_c$  очень мало, так что измеренное полное сопротивление  $R_{tot}$  (показанное на рис. 2.10а) не зависит от потенциала и практически равно сопротивлению раствора  $R_s$ . В результате удельная электропроводность покрытия  $\kappa_c$  может быть определена этим методом только в диапазоне потенциалов ниже -0.3 В (рис. 2.10б), а при потенциалах выше -0.3 В можно только заключить, что значения электропроводности значительно превышают 0.01 См/м. При более отрицательных значениях потенциала (ниже -0.5 В) электропроводность покрытия быстро уменьшается (рис. 2.10б), так что его сопротивление дает возрастающий вклад в измеряемую величину  $R_{tot}$  (рис. 2.10а).

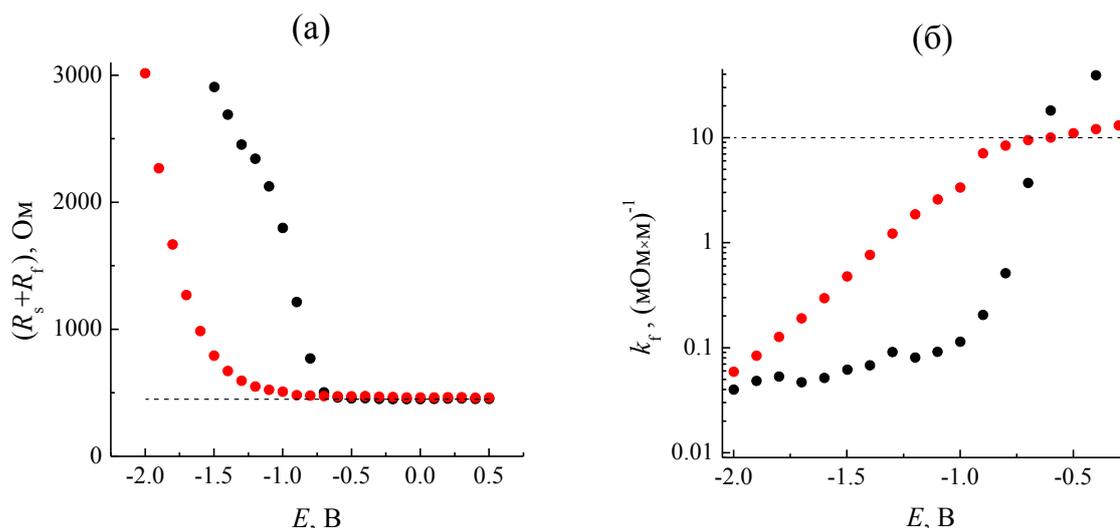


Рис. 2.10. Зависимость общего сопротивления,  $R_{\text{tot}}$  (а) и удельной электропроводности (б), как функций потенциала электрода,  $E$ , для «неактивированного» (черные точки) и «активированного» (красные точки) полипиррола. Покрытие было осаждено (рис. 2.9а), охарактеризовано методом скачка потенциала с высоким разрешением по времени, затем активировано (рис. 2.9б) и снова охарактеризовано. Скачки потенциала (амплитудой 0.1 В) начинали от 0.5 В в отрицательном направлении. Состав электролита: 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, АН.

После «активации» покрытия (рис. 2.9б) диапазон потенциалов высокой электропроводности покрытия сильно расширяется (красные точки на рис. 2.10б), так что значения  $R_{\text{tot}}$  на рис. 2.10а близки к сопротивлению раствора примерно до -1.2 В, затем неуклонно растут для более отрицательных потенциалов (рис. 2.10а). Соответствующее изменение удельной электропроводности покрытия  $k_c$  показано красными точками на рис. 2.10б. Сдвиг точек для «активированного» покрытия по сравнению с «неактивированным» составляет более 0.8 В.

Таким образом, измерения электропроводности еще раз подтверждают правила параллельности областей потенциалов, где высока как редокс-активность, так и электронная проводимость, т.е. сильное расширение обеих областей потенциалов в отрицательную сторону.

*Экспериментальное оформление измерений методом скачка потенциала с высоким разрешением по времени применительно к полипорфиновым системам*

Электрохимические исследования выполняли в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенными пространствами для рабочего и вспомогательного электродов. В качестве рабочего электрода использовали компактный платиновый дисковый электрод площадью 0.20 мм<sup>2</sup>. Противозлектрод представлял собой платиновую проволоку, электрод сравнения – ион-металлический серебряный электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , который отделялся от рабочего объема двойной перегородкой из спеченного

стекла. Использовали особую конструкцию электрода сравнения с большой площадью контактов электролитов и пониженным вследствие этого значением собственного импеданса порядка 1 – 2 кОм. Измерения методом скачка потенциала с высоким разрешением по времени выполняли для покрытий полиметаллопорфинов типа I, рМР-I, и типа II, рМР-II (M = Mg, Co, Mn, Fe, Cu), нанесенных на поверхность рабочего электрода. Измерения проводили в ацетонитрильном растворе 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> на потенциостате Autolab PGstat 302N.

### Глава 3. Электрополимеризация порфина магния и характеристики получаемого полипорфинового продукта

#### 3.1. Зависимость процесса электрополимеризации порфина магния от условий его проведения

##### 3.1.1. Различные органические растворители [17]

В данном разделе описаны исследования процесса электрополимеризации MgP в традиционно применяемых органических растворителях (АН, ДХМ, ДМСО и ТГФ) с целью выбора наиболее подходящего растворителя для получения полипорфиновых покрытий на проводящих подложках. В качестве критериев пригодности растворителя рассматривали эффективность процесса полимеризации, представляющую собой отношение заряда редокс-отклика покрытия в растворе электролита в определенном интервале потенциалов к заряду, затраченному на электроокисление мономера при получении покрытия, а также рассматривали стабильность получаемого редокс-отклика покрытий.

Необходимым условием начала роста цепи при электрополимеризации MgP является накопление в приэлектродном слое достаточного количества катион-радикалов  $MgP^{+\bullet}$ , генерируемых пропусканием через раствор мономера электрического тока. При этом модифицируемая покрытием электропроводящая поверхность выступает анодом, а значение электродного потенциала должно обеспечивать протекание окисления порфиринового цикла:



Рис. 3.1. Схема образования полимера в процессе электрополимеризации порфина магния.

Реакция (рис. 3.1) возникает на электроде при развертке потенциала в анодном направлении. Механизм и скорость образования полимера из производимых катион-радикалов существенно зависит от природы растворителя, в котором проводится электроокисление. Однако данные по электрохимическому поведению металлокомплексов незамещенного порфина весьма немногочисленны, поэтому при выборе растворителя использовали общие соображения, изложенные в работе [198], а именно: растворитель должен обеспечивать необходимую концентрацию мономера в растворе, достаточное окно электрохимической стабильности и инертность по отношению к образующимся реакционно-способным промежуточным соединениям, также важна его

способность стабилизировать  $\pi$ -анион- или  $\pi$ -катион-радикалы. Наиболее распространенные растворители, используемые для характеристики порфириновых комплексов, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Физические свойства и окно электрохимической стабильности некоторых распространенных растворителей, используемых в электрохимии порфиринов (потенциалы приведены относительно каломельного электрода сравнения) [198].

Растворитель	$\epsilon_r^*$	AN*	DN*	F.P. (°C)*	B.P. (°C)*	C.L. (В)*	A.L. (В)*
тетрагидрофуран	7.58	8.0	20.0	-108.5	65	-3.6	1.8
дихлорметан	8.93	20.4	0	-96.7	40	-1.9	1.8
1,2-дихлорэтан	10.37	16.7	0	-35	83.4	-1.9	1.8
пиридин	12.91	14.2	33.1	-41.6	115.5	-1.8	0.8
бензонитрил	25.20	15.5	11.9	-13.5	191.1	-1.8	1.7
ацетонитрил	35.94	18.9	14.1	-45.2	81.6	-2.0	1.8
диметилсульфоксид	46.68	18.8	29.8	18.5	189	-1.9	0.7
диметилформамид	36.71	16.0	26.6	-61	153	-2.5	1.6

\*  $\epsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость; AN – акцепторное число; DN – донорное число; F.P. – температура замерзания; B.P. – температура кипения; C.L. – катодный предел развертки потенциала для платины; A.L. – анодный предел развертки потенциала для платины

Исходя из требуемой ширины окна электрохимической стабильности и достаточной инертности по отношению к нуклеофильным и электрофильным продуктам электрохимических превращений порфинов, для экспериментов с варьированием растворителя на стадии синтеза покрытий полипорфина магния были выбраны АН, ДХМ, ДМСО и ТГФ. Кроме того, данный выбор растворителей позволял изучить и роль вязкости среды, которая существенно возрастает в ряду АН < ДХМ < ТГФ < ДМСО. Различались эти растворители и своими функциональными группами, что может влиять на их взаимодействие с катион-радикалами, генерируемыми в ходе процесса полимеризации.

Для всех выбранных растворителей использовался один и тот же фоновый электролит – ТВАРФ<sub>6</sub> концентрации 0.1 М и мономер MgP концентрации 0.5 мМ. Приготовление растворов осуществляли согласно разделу 2.1.1. В качестве рабочего электрода использовали поперечное сечение платиновой проволоки с изолированными боковыми поверхностями и площадью 0.785 мм<sup>2</sup>, в качестве противоэлектрода – платиновую проволоку, электрода сравнения – ион-металлический серебряный электрод Ag/Ag<sup>+</sup>.

Для изучения редокс-превращений мономера был использован метод ЦВА со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с. Перед каждым измерением поверхность

рабочего электрода очищали механической полировкой с последующей промывкой и ультразвуковой обработкой (см. раздел 2.1.1). Исследовали процессы как электровосстановления  $MgP$ , так и его электроокисления посредством выбора направления начального изменения потенциала и предела его изменения.

### *Раствор $MgP$ в АН*

На рис. 3.2 представлены ЦВА платинового электрода в ацетонитрильном растворе  $MgP$ . При развертке потенциала в отрицательном направлении наблюдается катодная волна около  $-1.85$  В, которая сопровождается обратной анодной волной при катодном пределе развертки в  $-2.1$  В (красная кривая на рис. 3.2а). При многократном циклировании в данных пределах редокс-отклик системы не изменяется, причем не наблюдается никаких других редокс-волн. Это означает, что эти волны связаны с восстановлением  $MgP$  до его анион-радикала  $MgP^{\cdot-}$  и обратным процессом окисления анион-радикала до исходного мономера.

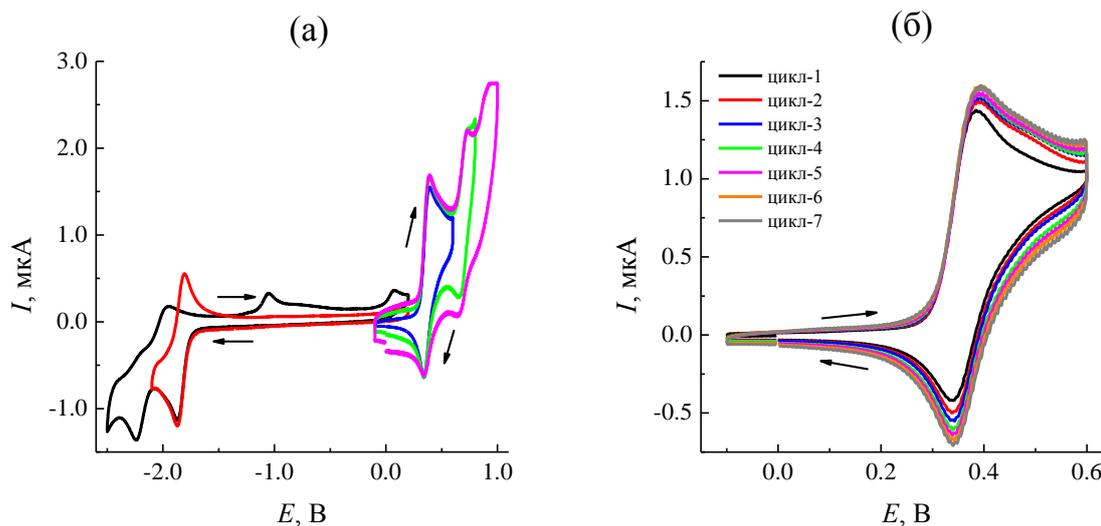


Рис. 3.2. (а) Циклические вольтамперограммы (пятый цикл) платинового электрода в растворе  $0.5$  мМ  $MgP$  +  $0.1$  М  $TBAPF_6$  + АН при развертке потенциала в отрицательную сторону (пределы развертки:  $-2.1$  и  $-2.5$  В) или в положительную сторону (пределы развертки:  $0.6$ ,  $0.8$  и  $1.0$  В). (б) Циклические вольтамперограммы (для серии циклов без остановки) платинового электрода в растворе  $0.5$  мМ  $MgP$  +  $0.1$  М  $TBAPF_6$  + АН при развертке потенциала в положительную сторону. Предел развертки:  $0.6$  В. Поверхность электрода очищена перед началом циклирования.

При расширении интервала потенциалов до  $-2.5$  В появляется вторая катодная волна около  $-2.25$  В, связанная, видимо, с образованием дианиона  $MgP^{2-}$ . Эта новая волна, в отличие от первой, не является обратимой в электрохимическом смысле, так как обратная к ней анодная волна при положенном потенциале практически отсутствует, более того, исчезает и ранее наблюдавшаяся анодная волна, связанная с электроокислением анион-радикала. Вместо них появляются две (или даже три) анодных волны при других значениях потенциала. Такая форма отклика свидетельствует о быстром

химическом превращении (видимо, в приэлектродном слое раствора) образованного дианиона  $MgP^{2-}$  в другое соединение, которое подвергается окислению уже при иных значениях потенциала. Можно полагать, что на поверхности электрода не происходит образования нерастворимых продуктов, так как повторение циклирования в том же широком интервале потенциалов приводит к неизменному редокс-отклику.

Также на рис. 3.2а проиллюстрированы редокс-отклики того же раствора при развертке потенциала в положительную сторону, где происходит электроокисление  $MgP$ , для различных анодных пределов развертки (на рисунке представлены пятые циклы для каждого предела). В зависимости от этого предела можно видеть от одной до трех анодных волн, причем первым двум из них (при анодном пределе развертки не выше 0.8 В) соответствуют катодные волны при обратной развертке, тогда как обратная волна отсутствует для третьей волны окисления.

Однако стоит быть осторожным с выводом на основании этих данных об обратимом характере первых двух стадий окисления  $MgP$ , поскольку редокс-отклик в области положительных потенциалов изменяется при повторении цикла, как это показано на рис. 3.2б в отличие от ЦВА кривых при развертке потенциала в отрицательную сторону.

На рис. 3.2б показана серия редокс-откликов для анодного предела 0.6 В, т.е. с прохождением только первой волны окисления  $MgP$ . Редокс-отклик для первого цикла (черная кривая) по общей форме (наличие хорошо выраженных анодной и катодной волн) и расстоянию по потенциалу между максимумами тока соответствует предсказаниям для обратимого редокс-превращения между исходным порфином и его катион-радикалом  $MgP^+$ . Однако интенсивность обратной волны ниже предсказаний теории для электрохимически обратимых процессов, что свидетельствует о наличии этапа необратимого химического превращения катион-радикала между анодной и катодной волнами.

Этот вывод подтверждается изменением редокс-отклика при повторении циклирования (циклы 2-7 на рис. 3.2б), где наблюдается медленное, но постоянное увеличение интенсивности тока с номером цикла в областях анодной и катодной волн, тогда как в интервале потенциалов ниже 0.2 В ток остается слабым. Указанное увеличение интенсивности тока можно интерпретировать, проводя аналогию с процессами окисления других сопряженных мономеров, как редокс-отклик покрытия электроактивного полимера, толщина которого увеличивается при циклировании. Справедливость этого объяснения доказывается далее в этом разделе при обсуждении редокс-откликов осажденных покрытий в контакте с раствором фонового электролита.

### Раствор MgP в ДХМ

Исследование редокс-отклика MgP в ДХМ проводилось по тому же плану, что и для АН. В частности, на рис. 3.3 представлены для раствора в ДХМ те же данные, которые даны на рис. 3.2 для ацетонитрильного раствора. Однако наблюдаемые закономерности для ДХМ оказались существенно иными.

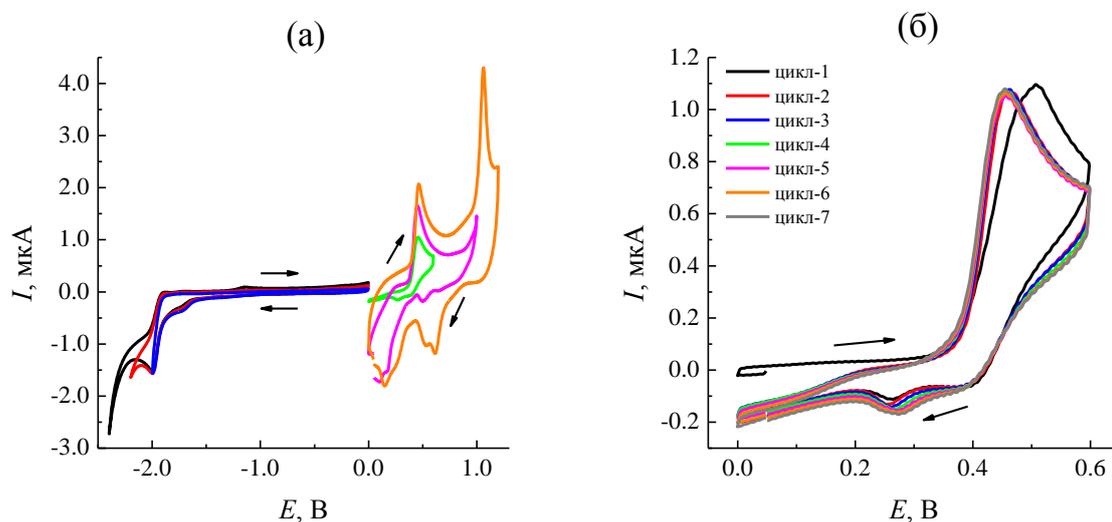


Рис. 3.3. (а) ЦВА (пятый цикл) платинового электрода в растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> + ДХМ при развертке потенциала в отрицательную (пределы: -2.0, -2.2 и -2.4 В) или положительную сторону (пределы: 0.6, 1.0 и 1.2 В). (б) ЦВА (для серии циклов без остановки) платинового электрода в растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> + ДХМ при развертке потенциала в положительную сторону. Предел развертки: 0.6 В. Поверхность электрода очищена перед началом циклирования.

При развертке потенциала в отрицательном направлении наблюдается первая волна восстановления с максимумом при -2.0 В, т.е. она смещена на 0.2 В в отрицательную сторону по сравнению с ЦВА в АН (рис. 3.2а). Так как вторая катодная волна в АН имела пик при -2.25 В, то ее ожидаемый максимум в ДХМ (-2.45 В) находится за пределами интервала доступных потенциалов, и на рис. 3.3а видно только начало второй волны. В качественном отличии от ЦВА для АН, в растворе с ДХМ (рис. 3.3а) уже первая волна является необратимой, т.е. соответствующая ей волна окисления анион-радикала отсутствует. Это означает, что анион-радикал достаточно быстро вступает в химическую реакцию, возможно, с переносом электрона на молекулу растворителя. Наличие стадии такого рода подтверждается полным отсутствием анодных волн на рис. 3.3а во всем интервале потенциалов.

При развертке в положительную сторону первая анодная волна находится около 0.45 В, однако в растворе с ДХМ практически отсутствует соответствующая катодная волна восстановления катион-радикала. Вторая анодная волна находится при потенциалах 1.0 – 1.1 В также без соответствующей катодной волны.

Более детальная информация дается представленными на рис. 3.3б редокс-откликами для многократного повторения цикла с анодным пределом 0.6 В. Анодная волна в первом цикле видна при 0.50 В. При последующих циклах анодная волна устанавливается около 0.45 В. Катодная противоволна практически отсутствует, небольшой катодный пик виден при 0.25 – 0.30 В, затем катодный ток при более низких потенциалах. Наиболее важным наблюдением является практическое отсутствие роста тока в области первой волны при циклировании, что свидетельствует о том, что покрытие не растет в растворе с ДХМ.

#### *Раствор MgP в ДМСО*

В ДМСО доступный предел развертки потенциала в отрицательную сторону достигает -3.0 В (рис. 3.4а). Благодаря этому можно наблюдать первые две волны восстановления MgP до анион-радикала, затем до дианиона (максимумы при -1.9 В и -2.35 В, с той же разницей, что и в АН), причем оба электронных перехода являются обратимыми, с хорошо выраженными волнами обратного окисления.

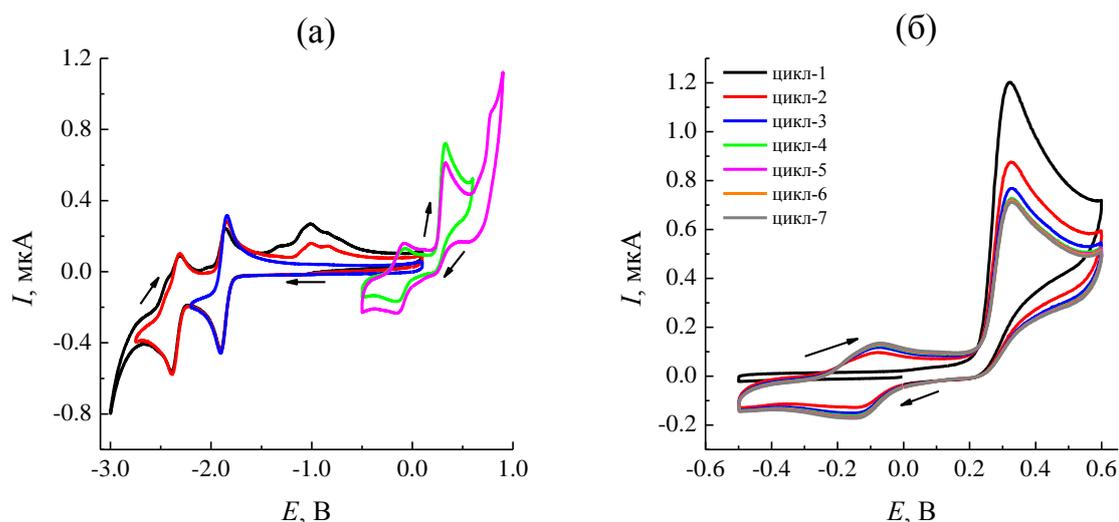


Рис. 3.4. (а) Циклические вольтамперограммы (пятый цикл) платинового электрода в растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М TBAF<sub>6</sub> + ДМСО при развертке потенциала в отрицательную сторону (пределы развертки: -2.2, -2.75 и -3.0 В) или в положительную сторону (пределы развертки: 0.6 и 0.9 В). (б) Циклические вольтамперограммы (для серии циклов без остановки) платинового электрода в растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М TBAF<sub>6</sub> + ДМСО при развертке потенциала в положительную сторону. Предел развертки: 0.6 В. Поверхность электрода очищена перед началом циклирования.

При прохождении области потенциалов отрицательнее -2.2 В при обратной развертке видна широкая область редокс-отклика в районе -1.0 В. При прохождении потенциала по области положительных значений наблюдается, помимо основных волн окисления, аналогичных волнам в АН и ДХМ, появление новой пары пиков при -0.10...-0.15 В.

Происхождение этих новых волн становится ясным из ЦВА многократного циклирования, проиллюстрированных на рис. 3.4б при анодном пределе 0.6 В, на которых можно видеть резкое уменьшение интенсивности первой анодной волны около 0.3 В при циклировании с последующей стабилизацией редокс-отклика.

Одновременно появляется указанная новая пара редокс-пиков, которая отсутствовала при первой анодной развертке потенциала. Таким образом, можно сделать вывод, что при окислении MgP в первом цикле образуется очень тонкое покрытие с редокс-переходом при -0.10...-0.15 В, которое уменьшает скорость реакции электроокисления мономера из раствора.

#### *Раствор MgP в ТГФ*

Как можно видеть на рис. 3.5а, при развертке потенциала в отрицательном направлении наблюдаются две волны восстановления с максимумами при -1.9 и -2.05 В, они смещены в отрицательную сторону по сравнению с ЦВА в АН (рис. 3.2а), как это наблюдалось и для раствора с ДХМ. Обе волны являются необратимыми, т.е. волна окисления анион-радикала отсутствует, что говорит, как и для случая с ДХМ, о быстром вступлении в химическую реакцию образующегося анион-радикала.

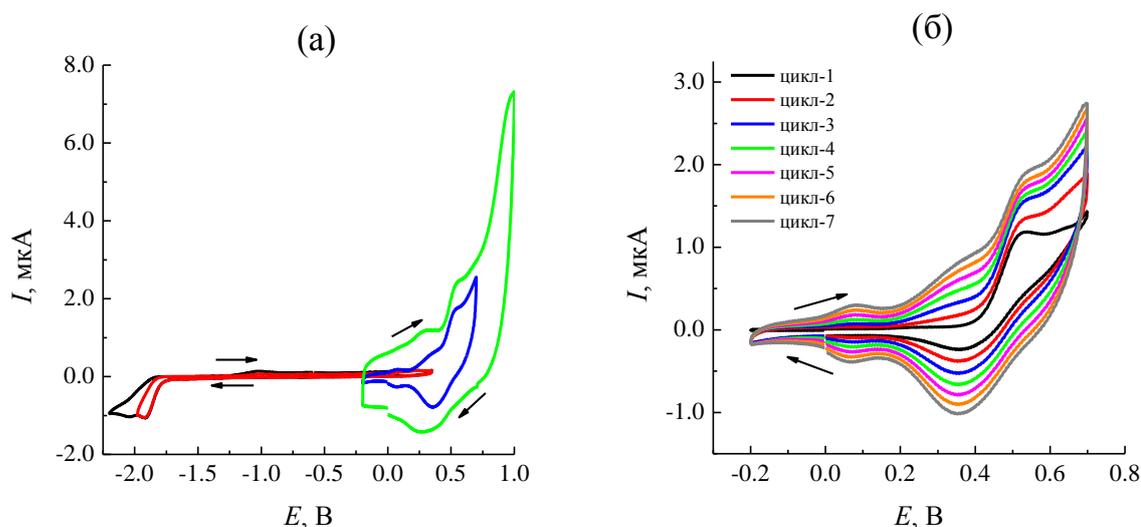


Рис. 3.5. (а) Циклические вольтамперограммы (пятый цикл) платинового электрода в растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> + ТГФ при развертке потенциала в отрицательную сторону (пределы развертки: -2.0 и -2.2 В) или в положительную сторону (пределы развертки: 0.7 и 1.0 В). (б) Циклические вольтамперограммы (для серии циклов без остановки) платинового электрода в растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> + ТГФ при развертке потенциала в положительную сторону. Предел развертки: 0.7 В. Поверхность электрода очищена перед началом циклирования.

Что же касается развертки потенциала в положительную сторону, первая анодная волна окисления находится около 0.5 В, соответствующая ей катодная волна восстановления катион-радикала практически отсутствует. Вторая анодная волна находится, видимо, за пределами окна электрохимической стабильности ТГФ.

При многократном циклировании в анодной области потенциалов (рис. 3.5б) можно видеть рост тока в области циклирования, что свидетельствует о росте электроактивного покрытия на электроде. Стоит отметить, что на первом цикле (черная кривая) имеется только одна анодная волна при 0.5 В с практически отсутствующей обратной волной, однако в процессе циклирования наблюдается образование новых редокс-переходов в области потенциалов 0.08 и 0.38 В. Они, по всей видимости, являются редокс-переходами образующегося полимерного покрытия или продуктов окисления мономера.

*Электрополимеризация MgP в потенциостатическом режиме и электроактивность полученных покрытий*

Изучение редокс-отклика раствора мономера и получение из него электроокислением полимерных покрытий в режиме ЦВА представляет ценное средство для предварительной характеристики системы «мономер-растворитель» и оценки перспективности получения электроактивных полимерных покрытий. На его основе можно выбрать параметры процесса электрополимеризации в потенциостатическом режиме, позволяющем обеспечить более высокую воспроизводимость результатов.

В настоящем разделе представлены данные по такому методу получения покрытий из растворов мономерного MgP в различных растворителях. С целью проведения адекватного сопоставления данных для различных растворителей все эти эксперименты следует, по возможности, проводить при одинаковом скачке потенциала на границе рабочий электрод/раствор. С этой целью использовали так называемую «внутреннюю шкалу потенциалов», отсчитывая потенциал рабочего электрода от стандартного потенциала редокс-пары Fc/Fc<sup>+</sup> в том же изучаемом растворителе. Величины потенциала пары Fc/Fc<sup>+</sup> были измерены методом ЦВА для всех четырех растворителей, они составили: 0.086 В для АН, 0.210 В для ДХМ, 0.005 В для ДМСО и 0.191 В для ТГФ по отношению к ион-металлическому Ag/Ag<sup>+</sup> электроду сравнения.

Согласно проведенным экспериментам для системы «MgP – АН», оптимальный потенциал электрополимеризации в потенциостатическом режиме составляет 0.35 В против ион-металлического Ag/Ag<sup>+</sup> электрода сравнения, т.е. 0.264 В по отношению к потенциалу пары Fc/Fc<sup>+</sup>. Если последнее значение выбирается одинаковым для полимеризации во всех растворителях, то потенциал процесса против используемого электрода сравнения должен составить 0.474 В для ДХМ, 0.269 В для ДМСО и 0.455 В для ТГФ. При указанных потенциалах и проводилась электрополимеризация в этих растворителях. Концентрации мономера MgP и фонового электролита выбирались одинаковыми во всех опытах.

Длительность процесса окисления в каждой из этих систем выбиралась из условия пропускания одного и того же количества электричества: 120 мкКл, что соответствовало плотности заряда осаждения 15.3 мКл/см<sup>2</sup>. Хроноамперометрические кривые для различных величин параметров приведены на рис. 3.6.

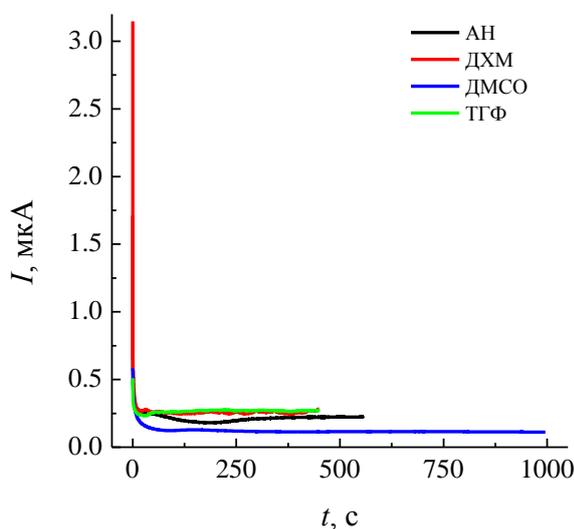


Рис. 3.6. Хроноамперометрические кривые процесса окисления мономера MgP в различных растворителях: АН, ДХМ, ДМСО и ТГФ. Заряд осаждения 120 мкКл.

Во всех случаях ток сначала быстро падает во времени, а потом (в некоторых случаях после прохождения минимума) его величина стабилизируется на определенном уровне. Наиболее высокий уровень тока устанавливается в ДХМ и ТГФ, немного меньший в АН и заметно меньший в ДМСО. Так как процесс продолжался до достижения одного и того же пропущенного заряда, продолжительность была наименьшей в ДХМ и ТГФ и наибольшей в ДМСО.

Стоит отметить, что для этих систем в режиме ЦВА (рис. 3.2б, 3.3б, 3.4б и 3.5б) ток в пределах первой анодной волны при циклировании быстро растет для ТГФ, медленно растет для АН, почти не меняется для ДХМ и сильно падает в нескольких первых циклах (с последующей стабилизацией) для ДМСО.

В сочетании с данными на рис. 3.6 можно полагать, что в АН при окислении мономера в потенциостатическом режиме происходит сравнительно медленное, но постоянно идущее осаждение дополнительных порций полимера на поверхности электрода. Более высокая величина тока для ДХМ на рис. 3.6 и его неизменность при циклировании свидетельствуют в пользу предположения, что в этом растворителе покрытие вообще не образуется или растет крайне медленно. Близкие по величине значения тока для ТГФ с учетом интенсивно возрастающего от цикла к циклу редокс-отклика в растворе мономера (рис. 3.5б) позволяют предположить постоянное

образование полимерного продукта на поверхности электрода. Наконец, в ДМСО, видимо, быстро образуется очень тонкое покрытие на поверхности электрода, которое понижает значения тока до определенного уровня по сравнению со случаем исходной поверхности электрода без покрытия.

На рис. 3.7 представлены редокс-отклики покрытий рMgP-I, измеренные в режиме ЦВА в узком (-0.5...0.4 В, рис. 3.7а) и широком (-2.2...0.4 В, рис. 3.7б) интервале потенциалов в тождественных условиях, т.е. при контакте со стандартным раствором фонового электролита в АН. На каждом рисунке проводится сравнение ЦВА-кривых для покрытий, полученных при потенциостатической электрополимеризации в четырех различных растворителях.

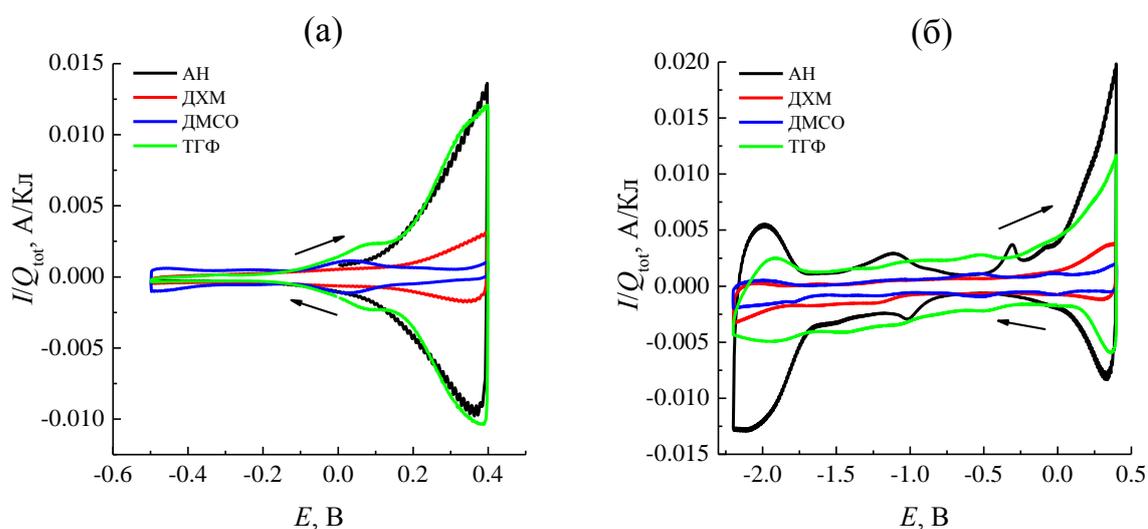


Рис. 3.7. Редокс-отклики (седьмой цикл) покрытий рMgP-I в контакте с ацетонитрильным раствором фонового электролита (без мономера) при развертке потенциала в узком (а) или широком (б) интервале потенциалов. Покрытия получены в потенциостатическом режиме в четырех различных растворителях: АН, ДХМ, ДМСО и ТГФ, заряд окисления 120 мкКл.

В таблице 3.2 представлены значения редокс-зарядов и эффективности процесса полимеризации для серии осажденных покрытий (формулы для их расчета приведены в разделе 2.1.3).

Таблица 3.2. Значения зарядов редокс-отклика в узком и широком диапазоне потенциалов и эффективности процесса полимеризации для покрытий рMgP-I, осажденных из различных органических растворителей.

Растворитель	Диапазон потенциалов ЦВА, В	Q <sub>+</sub> , мкКл	Q <sub>-</sub> , мкКл	Q <sub>redox</sub> , мкКл	Q <sub>tot</sub> , мкКл	η
АН	-0.5...0.4	2.516	2.481	2.499	120	0.021
	-2.2...0.4	10.934	12.340	11.637		0.097
ДХМ	-0.5...0.4	0.773	0.794	0.784		0.007
	-2.2...0.4	2.559	3.879	3.219		0.027
ДМСО	-0.5...0.4	0.691	0.659	0.675		0.006
	-2.2...0.4	2.083	2.658	2.371		0.020
ТГФ	-0.5...0.4	2.776	2.677	2.727		0.023
	-2.2...0.4	8.998	10.337	9.668		0.081

Из анализа данных, представленных на рис. 3.7 и в таблице 3.2 следует, что при развертке потенциала в узком интервале (рис. 3.7а) анодный и катодный заряды сбалансированы. Для тонких покрытий (выращенных в ДХМ и ДМСО) в широком интервале потенциалов (рис. 3.7б) имеет место довольно сильное превышение катодного заряда над анодным, а в области больших отрицательных потенциалов наблюдается постепенное уменьшение катодного тока с приближением к балансу зарядов. Для покрытий, полученных в АН и ТГФ, также несколько изменяется катодный отклик при больших отрицательных потенциалах.

Анализ данных на рис. 3.7 и в таблице 3.2 полностью подтверждает предварительный вывод относительно эффекта каждого из четырех растворителей на электрополимеризацию MgP, сделанный ранее, а именно: при одном и том же пропущенном заряде достаточно толстые электроактивные покрытия полипорфина магния образуются только в мономерных растворах с АН и ТГФ, тогда как в растворах с ДХМ и ДМСО образуются относительно тонкие покрытия, причем осажденные в ДМСО и ТГФ покрытия существенно отличаются редокс-откликом (имеющим пару редокс-волн около 0 В для ДМСО и пары редокс-волн около 0.08 и 0.38 В для ТГФ), т.е. имеют другую молекулярную структуру.

Также была проведена серия осадений из растворов MgP в фоновом растворе вышеописанных растворителей, отличающаяся добавлением в систему 1.5 мМ акцептора протонов лутидина (более подробно его влияние на процесс получения полипорфиновых покрытий в АН рассмотрено в разделе 3.1.2). Заряды осаждения составляли 120 мкКл и 240 мкКл, что соответствовало плотности заряда осаждения 15.3 мКл/см<sup>2</sup> и 30.6 мКл/см<sup>2</sup>.

На рис. 3.8 представлены зависимости  $Q_{\text{redox}}$  от  $Q_{\text{tot}}$  для покрытий, полученных из растворов без добавления лутидина (заполненные точки) и с его добавкой (выколотые точки) по редокс-откликам полимера в узком диапазоне потенциалов (-0.5...0.4 В, рис. 3.8а) и в широком (-2.2...0.4 В, рис. 3.8б).

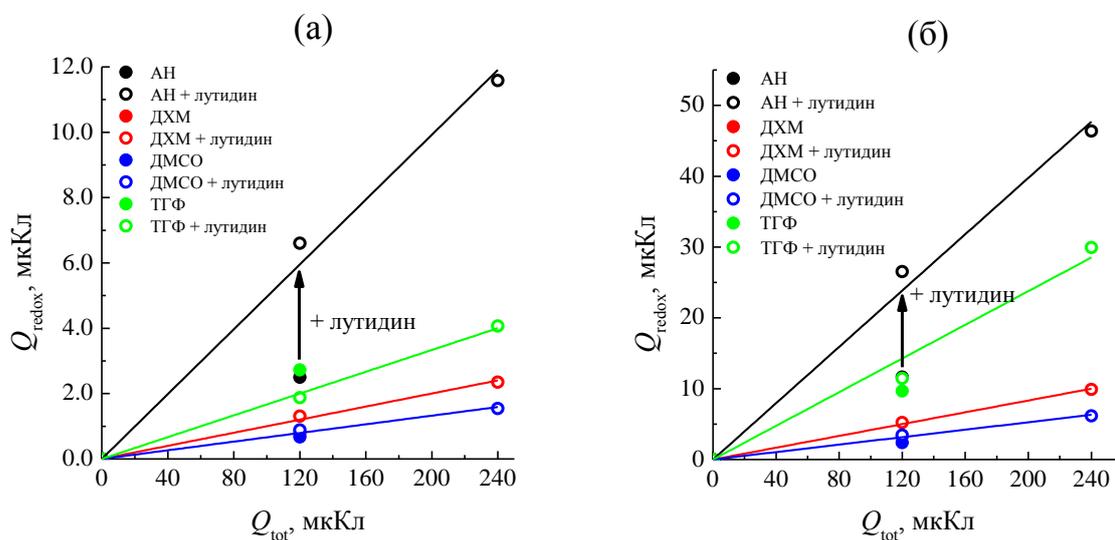


Рис. 3.8. Зависимость редокс-зарядов ( $Q_{\text{redox}}$ ) синтезированных в различных растворителях покрытий рMgP-I (заряды получены интегрированием ЦВА) от величины затраченных в процессе электрополимеризации зарядов ( $Q_{\text{tot}}$ ) в узком (а) или в широком (б) интервале потенциалов для каждого из растворителей, без (заполненные точки) и с добавкой (выколотые точки) лутидина и для двух различных зарядов осаждения.

Можно отметить, что добавка в раствор мономера акцептора протонов лутидина приводит к увеличению скорости роста полимерного покрытия в растворе с АН. Добавка лутидина в раствор мономера с ДХМ или ДМСО также увеличивает заметно скорость осаждения полимера на поверхность, однако она остается низкой даже по сравнению с раствором в АН без лутидина. Добавка лутидина в раствор мономера с ТГФ уменьшает скорость роста полимерного покрытия. Сравнение величин редокс-зарядов для пары покрытий, осажденных с разными зарядами из одного и того же раствора (в АН, ДХМ, ДМСО или ТГФ), показывает увеличение редокс-заряда почти в 2 раза при увеличении вдвое заряда, затраченного на окисление мономера.

#### *Исследование покрытий полипорфина магния методами оптической и ИК спектроскопии и атомно-силовой микроскопии*

На рис. 3.9а представлены спектры поглощения мономера MgP в соответствующих растворителях. Можно отметить отсутствие эффекта растворителя на эти спектры.

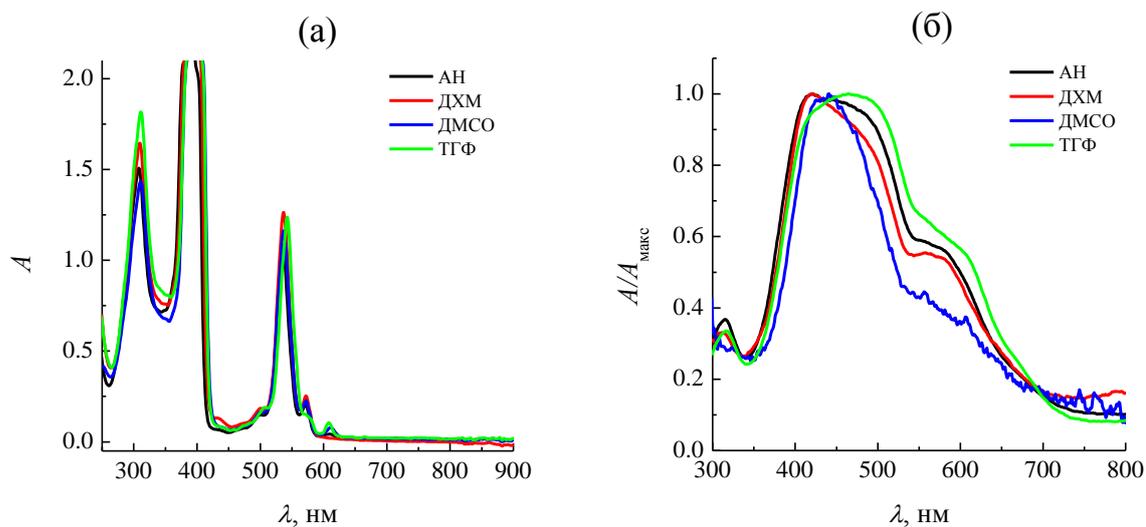


Рис. 3.9. (а) Спектры поглощения растворов 0.5 мМ MgP + 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> + растворитель (указан в легенде). Длина оптического пути 2 мм. (б) Спектры поглощения полимерных покрытий pMgP-I, осажденных потенциостатически на ITO-электроде из растворов MgP в соответствующем растворителе с добавкой лутидина, нормализованные делением на максимальное поглощение для данного спектра. Пропущенный заряд при осаждении 7.5 мКл.

Для анализа спектров поглощения покрытий pMgP-I электрополимеризацию проводили, используя в качестве рабочего электрода пластины ITO, которые подготавливали согласно процедуре, описанной в разделе 2.1.1. Использовали те же потенциалы электрополимеризации и те же составы растворов, что и для компактного платинового электрода, в электрополимеризационную среду добавляли 1.5 мМ лутидина. Плотность заряда осаждения составляла 15.3 мКл/см<sup>2</sup>. На рис. 3.9б представлены спектры поглощения полученных покрытий.

Из анализа формы нормализованных спектров на рис. 3.9б и их сопоставления со спектрами мономера в этих растворителях на рис. 3.9а следует прежде всего их качественное сходство как между мономерными и полимерными спектрами, так и между спектрами для различных растворителей. А именно, максимумы всех кривых поглощения на рис. 3.9а находятся вблизи полосы Sore мономера, на спектрах полимеров (АН, ДХМ и ТГФ) можно выделить и полосы поглощения, соответствующие полосам около 280-330 нм и 520-560 нм в спектре мономера. Таким образом, можно сделать вывод, что при окислении мономера во всех этих растворителях образование полимерного покрытия происходит без разрушения порфинового макроцикла за счет образования связей между мономерными звеньями.

Близкое сходство спектров полимеров, полученных в растворах с АН и ДХМ (рис. 3.9б), свидетельствует в пользу вывода о том, что эти полимеры обладают сходными молекулярными структурами. Напротив, форма спектров покрытий, полученных в ДМСО

и ТГФ, заметно отличается от них, что согласуется с аналогичным различием между их редокс-откликами.

Дополнительная информация относительно строения полимеров дается из анализа ИК-спектров для покрытий, полученных в аналогичных условиях, что и покрытия на компактной платине, только на поверхности платиновой фольги, которую подготавливали согласно разделу 2.1.1. Спектры 1 и 2 (рис. 3.10) относятся к покрытиям, полученным потенциостатически, соответственно, из растворов с АН и ДХМ. Покрытие, которому отвечает спектр 3, было получено так же, как покрытие 1, однако затем оно было подвергнуто анодному окислению при более высоком потенциале в 1.0 В, что, согласно работе [5] приводит к образованию дополнительных химических связей между соседними мономерными звеньями («тип II», рMgP-II), что в свою очередь приводит к существенной перестройке колебательного спектра полимера.

Как видно из сравнения данных на рис. 3.10, спектр 2, существенно отличаясь от спектра 1, является промежуточным между ним и спектром 3. Это наблюдение согласуется с результатами анализа редокс-отклика (рис. 3.7) для покрытия, осажденного из ДХМ, который представляет собой переходную форму между покрытиями, отвечающими условиям 1 и 3 на рис. 3.10.

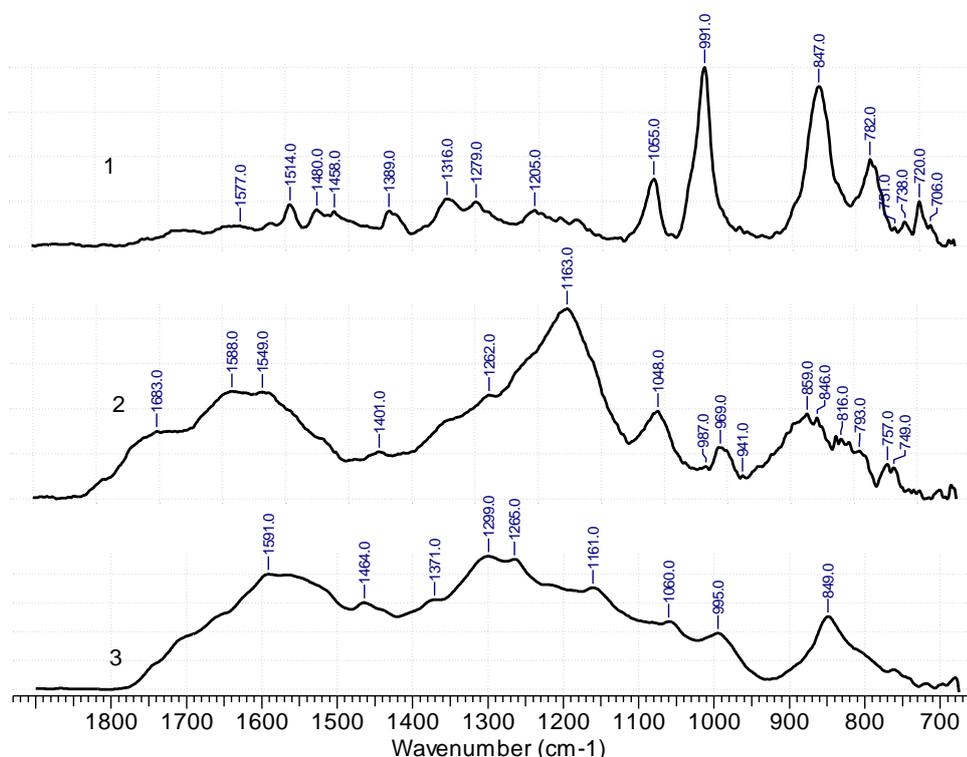


Рис. 3.10. ИК-НПВО спектры покрытий полипорфина магния, осажденных на платиновую фольгу в различных условиях (растворитель/потенциал осаждения относительно  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  электрода сравнения): 1 – АН/0.35 В, 2 – ДХМ /0.474 В, 3 – АН/0.35 В с последующим окислением в ацетонитрильном растворе 0.1 М  $\text{TBAPF}_6$  при потенциале 1.0 В. Электрополимеризация проводилась в растворе 0.5 мМ  $\text{MgP}$  + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М  $\text{TBAPF}_6$  + растворитель.

Образование таких дополнительных связей между звеньями полимера является еще одним фактором против использования ДХМ в качестве компонента среды для получения полимерных покрытий.

Глобулярная структура покрытий, получаемых в разных растворителях, исследовалась методом АСМ. На рис. 3.11 видно, что осаждение из АН при пропускании одного и того же заряда осаждения приводит к образованию более толстого покрытия, так как на рис. 3.11а, б (ДХМ) просматривается рельеф поверхности подложки (следы абразива), тогда как при осаждении из АН ничего подобного не наблюдается – более толстый слой полимера сглаживает наношероховатости полированного стеклоглерода. Это позволяет заключить, что выход по току процесса образования полимера в АН выше. Это коррелирует с данными ЦВА покрытий в фоновом растворе (рис. 3.7).

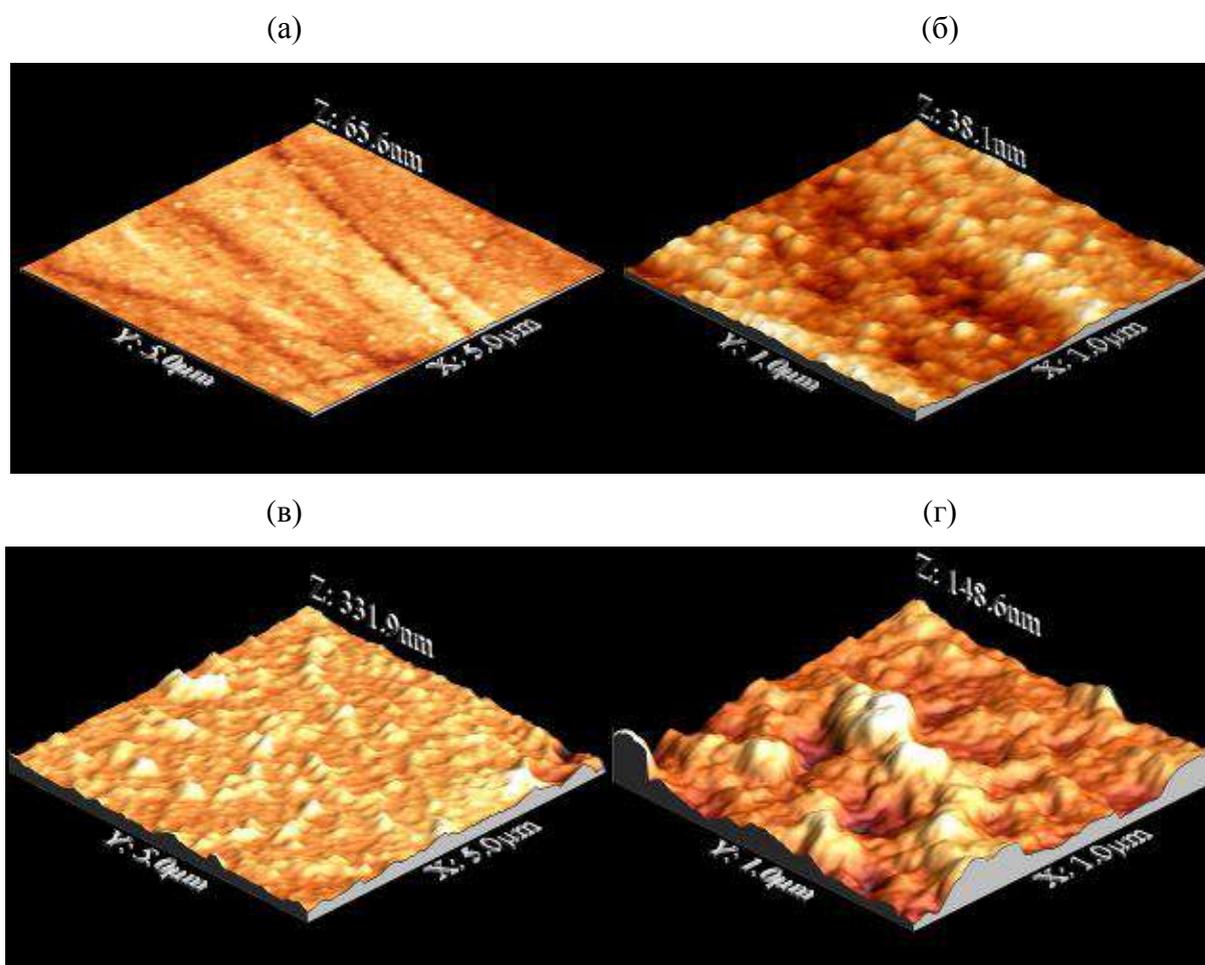


Рис. 3.11. 3D реконструкции поверхности покрытий полипропина магния на стеклоглеродном электроде (плотность заряда осаждения  $15.3 \text{ мКл/см}^2$ ), полученные методом атомно-силовой микроскопии «tapping mode». Электрополимеризация проводилась в растворе  $0.5 \text{ мМ MgP} + 1.5 \text{ мМ лутидина} + 0.1 \text{ М TBAFP}_6 + \text{растворитель}$ : (а), (б) – ДХМ; (в), (г) – АН.

Принципиальным выводом, основанным на результатах, описанных в данном разделе, является выбор АН в качестве растворителя для получения полимерных

покрытий на основе порфинов при реализации последующих этапов исследований. ДХМ оказался высокорекреационноспособным агентом, быстро реагирующим с радикальными продуктами как электровосстановления, так и электроокисления мономерного порфина с их хлорированием, основываясь на данных работы [199]. Соответственно, лишь очень малая часть заряда окисления тратится на рост полимерного покрытия. При этом образуется полимерная структура с нерегулярным числом связей между соседними мономерными звеньями. Эти свойства делают ДХМ неподходящим в качестве растворителя ни для электрополимеризации порфинов, ни для изучения редокс-активности полипорфиновых покрытий. Совершенно другие эффекты были обнаружены в растворах с ДМСО. Он оказался неподходящим в качестве среды для электрополимеризации MgP, поскольку только очень малая часть заряда окисления (даже меньшая, чем в растворе с ДХМ) используется для увеличения толщины покрытия. Более того, это очень тонкое покрытие имеет другую структуру и потому является электроактивным в другом интервале потенциалов, в отличие от полученных в АН покрытий, что приводит к уменьшению скорости окисления MgP на поверхности электрода. ТГФ также не подходит для электрополимеризации MgP, из его растворов электроосаждаются электроактивные покрытия, эффективность полимеризации которых даже выше, чем для ацетонитрильных растворов, но данные покрытия характеризуются существенно худшей воспроизводимостью формы и интенсивности редокс-отклика по сравнению с полученными в АН.

### **3.1.2. Влияние протон-акцепторной добавки [6]**

В данном разделе представлено исследование влияния протон-акцепторных добавок на электрополимеризацию MgP и электрохимические характеристики получаемых при этом полимерных покрытий.

По данным работы [4], рMgP-I, полученный электрополимеризацией MgP в недистиллированном АН (содержание воды в этом растворителе порядка 0.02 %, т.е. около 10 мМ) характеризуется величиной эффективности процесса полимеризации  $\eta \sim 0.03$ , что ниже, чем для полипиррола и его производных в сходных условиях, для которых данная величина варьирует в пределах от 0.1 до 0.15. Для указанного выше значения:  $\eta = 0.03$  оценка по формуле 2.3 (см. раздел 2.1.3) в предположении  $f_{\text{polym}} = 1$  дает для степени окисления мономерного звена  $\alpha_{\text{redox}}$  значение 0.06.

Такие достаточно малые значения данных величин указывают на относительно невысокий выход по току процесса электрополимеризации, что может быть следствием нескольких различных причин, определяющих параметры, входящие в формулы 2.2 и 2.3 (см. раздел 2.1.3), в частности, осаждением части полимерного материала за пределами

поверхности электрода, образованием растворимых олигомеров, а также довольно высокой стабильностью промежуточных продуктов полимеризации MgP. Основные этапы превращения MgP в полимер можно выразить схемой, представленной на рис. 3.12 на примере образования димера. Поскольку димер также способен окисляться, в дальнейшем представленные на схеме реакции протекают с участием ди- и олигомерных катион-радикалов и катионов, накопление продуктов депротонирования которых в ходе процесса приводит к достижению порога растворимости в данной среде, после чего на поверхности электрода накапливается твердофазный продукт – полимерное покрытие. Как показано в работе [4], образующееся покрытие является электронопроводящим, поэтому после полного закрытия исходной поверхности электрода процессы электрополимеризации не прекращаются, а продолжают уже на вновь образованном слое полимера, вызывая рост его толщины.

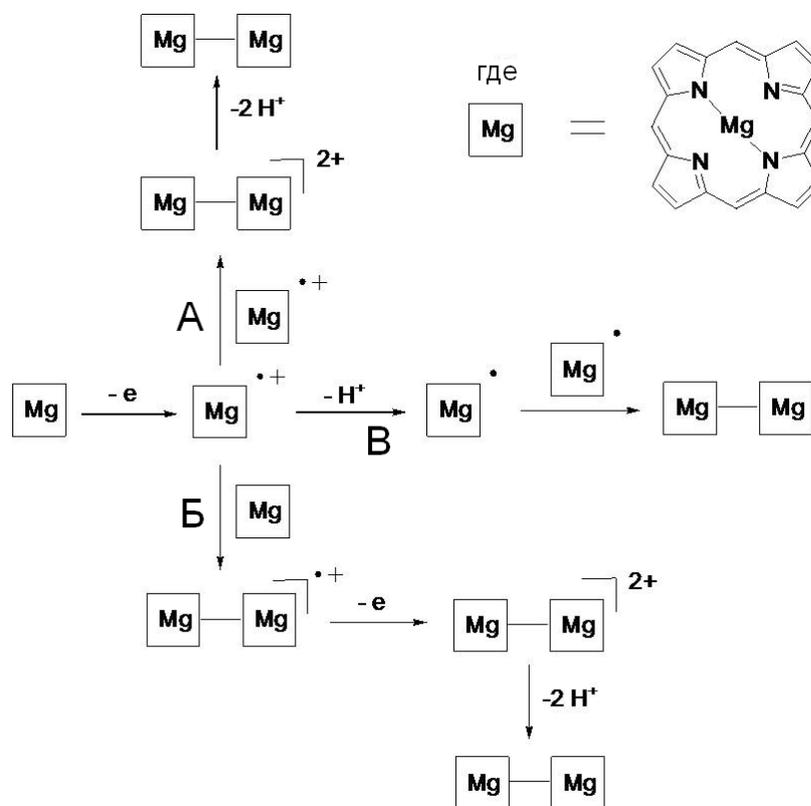


Рис. 3.12. Схема возможных путей рекомбинации катион-радикалов MgP.

По аналогии с механизмами электрополимеризации мономеров пиррольного ряда [25, 185, 199] можно полагать, что в отсутствие достаточно сильных акцепторов протонов в реакционной среде, скорость суммарного процесса определяется скоростью стадий депротонирования, что приводит к увеличению потерь продуктов окисления. Такая ситуация может быть причиной указанного выше низкого выхода полимеризации  $\eta = 0.03$  для MgP, так как эта реакция проводилась [4] в АН со сравнительно низким содержанием воды, которая и играет роль акцептора протонов в этом апротонном растворителе.

Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов по циклической вольтамперометрии мономера MgP в ацетонитрильном растворе 0.1 М TBAFPF<sub>6</sub> с различным содержанием тридистиллированной воды (рис. 3.13). Раствор мономера подготавливали согласно разделу 2.1.1, только без добавления лутидина. АН использовали предварительно обезвоженный перегонкой над гидридом кальция. В качестве рабочего электрода выступал компактный платиновый дисковый электрод площадью 0.785 мм<sup>2</sup>.

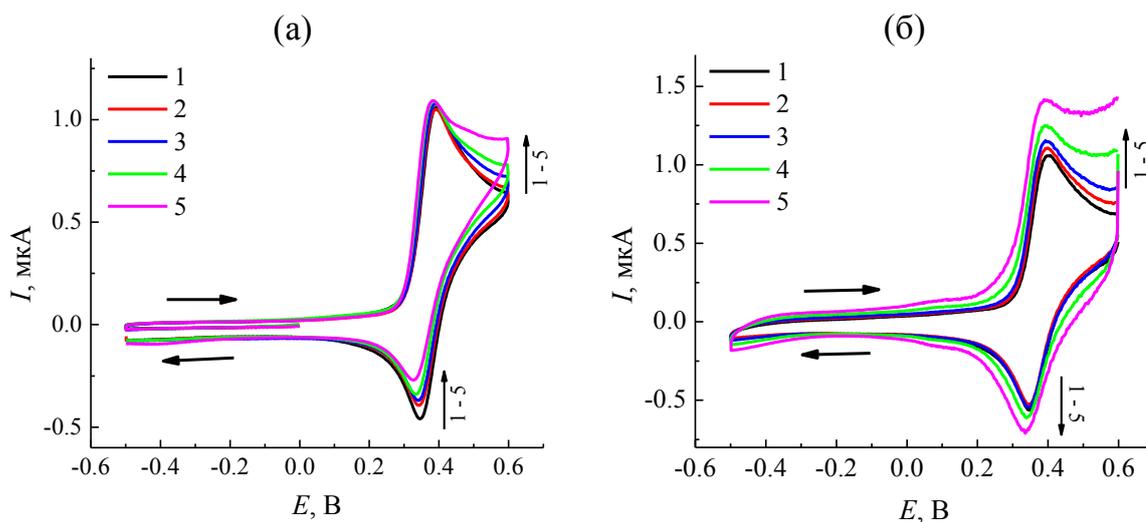


Рис. 3.13. ЦВА платинового электрода в ацетонитрильном растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М TBAFPF<sub>6</sub> с добавками различного количества воды, мМ: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 16; 4 – 28; 5 – 55. (а) 1-й цикл, (б) 10-й цикл. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

Как видно из кривых для первого цикла (рис. 3.13а), форма отклика для раствора с минимальным содержанием воды близка к отклику обратимой электрохимической системы, контролируемой диффузией реагента и продукта, что свидетельствует о замедленности протекания стадий депротонирования на рис. 3.12, так что при обратной развертке потенциала большая часть продуктов окисления снова превращается в исходный мономер.

С увеличением количества воды можно ожидать ускорения практически необратимых реакций депротонирования, в частности, для димерного дикатиона на рис. 3.12. Этот процесс должен приводить к образованию сначала нейтрального димера (рис. 3.12), а затем и более длинных олигомеров, которые в свою очередь могут окисляться при указанном потенциале. В соответствии с этим должна постепенно уменьшаться интенсивность обратной катодной волны, а ток в области потенциалов после анодного пика – увеличиваться. Оба предсказания хорошо согласуются с данными для рис. 3.13а.

При осаждении на электрод электроактивного материала в процессе циклирования потенциала обычно наблюдается рост токов как катодного, так и анодного направлений, поскольку с каждым последующим циклом добавляются токи заряжения-разряжения возрастающего в каждом последующем цикле количества осажденного на электрод полимера. Кривая для 10-го цикла (рис. 3.13б) для раствора с минимальным содержанием воды остается тождественной кривой для первого цикла, т.е. осаждение полимерного покрытия практически не происходит. С ростом содержания воды, т.е. ускорения стадий депротонирования, а, значит, и образования олигомерных/полимерных молекул, интенсивность отклика в ходе 10-го цикла возрастает и на анодной, и на катодной ветви, что обусловлено прогрессивным увеличением редокс-отклика уже осажденного полимерного покрытия из-за большей скорости роста во время предыдущих циклов.

Таким образом, можно сделать вывод об ускорении процесса роста покрытия при увеличении концентрации воды, предположительно, из-за усиления протонно-акцепторных свойств среды. Поэтому далее изучали влияние добавок в АН более сильного акцептора протонов – лутидина.

Использовали раствор мономера, приготовленный аналогичным образом, что и раствор для исследования добавления различных количеств воды, только вместо воды вводили лутидин. Уже при введении в полимеризационный раствор минимальной добавки лутидина (концентрации 0.5 мМ, т.е. на порядок меньше, чем воды в недистиллированном АН) наблюдается (рис. 3.14а) изменение характера вольтамперограммы, которое состоит в существенном увеличении волны анодного окисления  $MgP$  и уменьшении катодной волны. Это говорит об ускорении химической реакции продуктов электрохимического окисления  $MgP$ , т.е. их депротонировании под действием лутидина. Изменение формы спада тока после пика для кривых, полученных с добавкой лутидина, свидетельствует о появлении дополнительной электрохимической стадии, формальный потенциал которой близок к таковому для окисления  $MgP$  с образованием катион-радикала  $MgP^{+\bullet}$ .

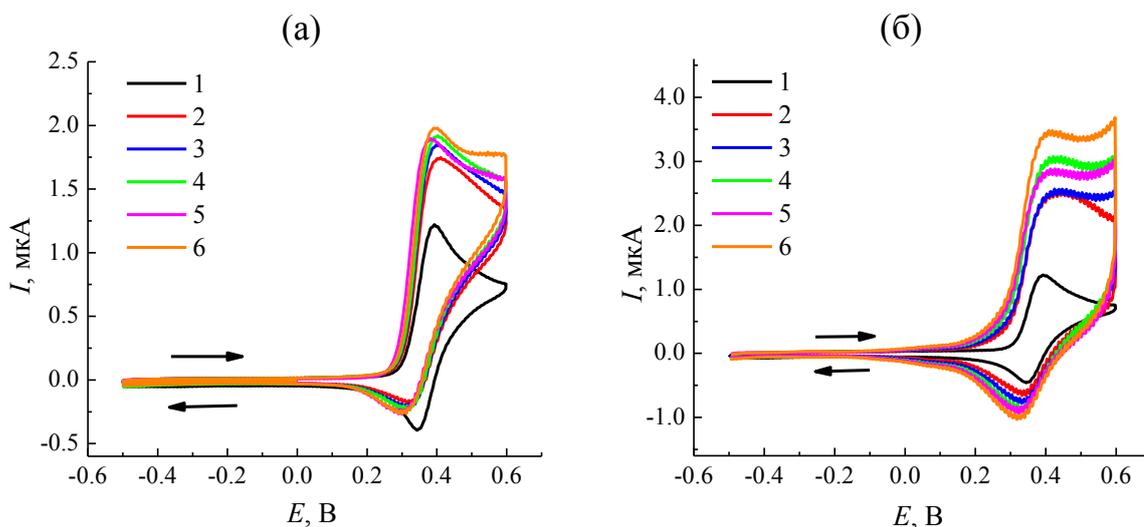


Рис. 3.14. ЦВА платинового электрода в ацетонитрильном растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> с добавками различного количества лутидина (0.5X мМ, X = 0, 1, 2, 3, 5, 9) для кривых 1 – 6 соответственно: (а) 1-й цикл, (б) 5-й цикл. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

Интересно отметить, что эффект лутидина практически достигает насыщения уже при добавке 1 – 2 эквивалентов этого вещества, что связано с его очень сильными протоно-акцепторными свойствами, тогда как для воды насыщение не наблюдалось даже при значительном ее избытке в растворе по сравнению с мономером.

Сходные закономерности обнаруживает и сопоставление данных на рис. 3.13б и 3.14б. Как и при кривых для десятого цикла с добавками воды, добавление лутидина приводит к очень сильному росту интенсивности отклика уже в ходе пятого цикла, что опять-таки объясняется большим количеством полимера, осажденного за 4 предшествующих цикла в присутствии лутидина, чем за 9 циклов с добавкой воды.

На рис. 3.15 представлены кривые потенциостатического осаждения MgP при потенциале 0.35 В в растворах с различным содержанием лутидина. Из данного рисунка видно, что увеличение содержания акцептора протонов приводит к росту тока электроосаждения, что коррелирует с результатами циклической вольтамперометрии (рис. 3.14). При одинаковом потенциале ток электрополимеризации возрастает в 4 раза при добавлении 1.5 мМ лутидина, а с дальнейшим увеличением концентрации растет незначительно. Поэтому с точки зрения увеличения эффективности полимеризации данная концентрация добавки является оптимальной.

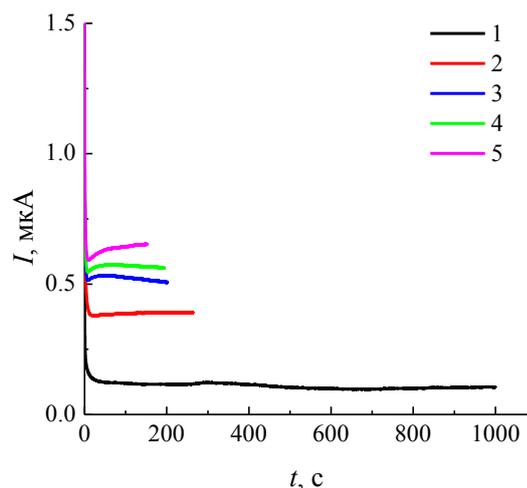


Рис. 3.15. Кривые потенциостатического осаждения полимерного покрытия на платиновом электроде при потенциале 0.35 В, плотность заряда осаждения 13 мКл/см<sup>2</sup>. Рабочий раствор: ацетонитрильный раствор 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> с добавкой 0.5X мМ лутидина (X = 0, 1, 2, 3, 9) для кривых 1 – 5 соответственно.

Существенное увеличение скорости осаждения полимера при добавлении в раствор акцепторов протонов (воды или лутидина, рис. 3.13-3.15) приводит к вопросу, сводится ли этот эффект только к большей скорости роста покрытия при сохранении его свойств, или образующиеся в этих условиях покрытия имеют иные удельные свойства.

Рис. 3.16 показывает результаты ЦВА в растворе фонового электролита для серии электродов, модифицированных полипорфиновыми покрытиями рMgP-I посредством электроокисления мономера в растворах с различным содержанием лутидина (от 0 до 4.5 мМ), причем на рис. 3.16а показан редокс-отклик покрытия только в области положительных потенциалов, а на рис. 3.16б изменение потенциала было расширено далеко в сторону отрицательных потенциалов, чтобы включить область отрицательного заряжения полимерной матрицы. Раствор фонового электролита готовили согласно разделу 2.1.1, АН использовали после процедуры дистилляции.

Как видно из рис. 3.16а, добавка уже 0.5 мМ лутидина (что, как было указано ранее, на порядок меньше, чем воды в недистиллированном АН) приводит к существенному увеличению редокс-отклика (нормированного за полный заряд окисления  $Q_{tot}$ ) по сравнению с дистиллированным АН, в соответствии с аналогичным эффектом на рис. 3.14.

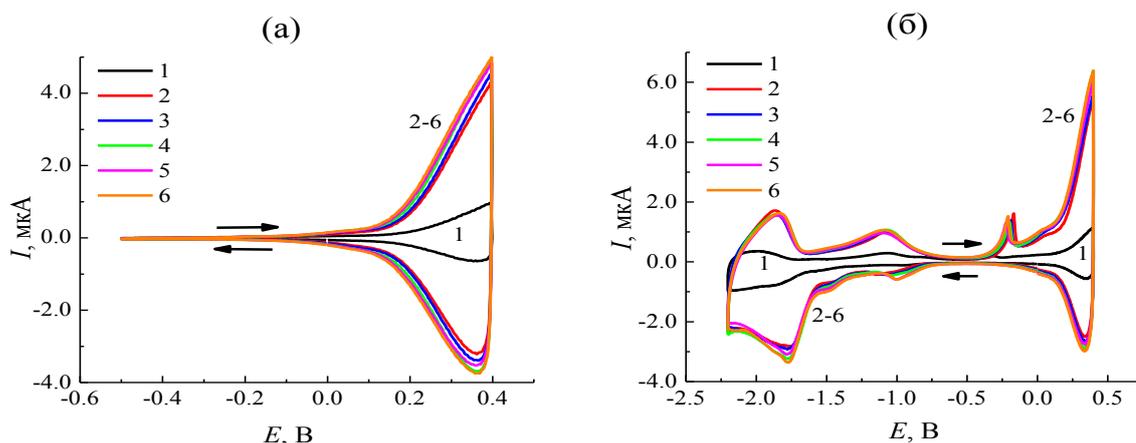


Рис. 3.16. ЦВА покрытий pMgP-I на платине в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Развертка потенциала: (а) между -0.5 В и 0.4 В; (б) между -2.2 В и 0.4 В; скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Покрытия получены при потенциале 0.35 В из ацетонитрильного раствора 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> с добавкой 0.5X мМ лутидина (X = 0, 1, 2, 3, 5, 9) для кривых 1 – 6 соответственно. Плотность заряда осаждения 13 мКл/см<sup>2</sup>.

Оценка снизу для степени окисления мономерного звена при циклической вольтамперометрии на основе формулы 2.3 раздела 2.1.3 дает уже заметно большее значение:  $\alpha_{\text{redox}} > 0.15$ , чем даже для АН с добавками воды (0.06). Можно ожидать, что реальная величина данного параметра (с учетом выхода по току, меньшего 1) на самом деле еще существенно выше, что следует из наличия катодной волны на обратном ходе в растворе мономера (рис. 3.14а). Наличие этой волны свидетельствует о недостаточно быстром необратимом преобразовании катион-радикалов, полученных при окислении мономера на электроде, тем не менее, заметно ускоряющемся с добавлением лутидина.

На рис. 3.16б сравниваются вольтамперометрические кривые в фоновом электролите для серии покрытий pMgP-I, выращенных при различных концентрациях лутидина в растворе от 0.5 до 4.5 мМ. Редокс-отклик этого полимера (рис 3.16б) демонстрирует наличие двух областей электроактивности полимерной матрицы, разделенных интервалом неэлектроактивности между -0.2 В и -1.6 В, редокс-отклик соответствует редокс-отклику pMgP-I согласно работе [4].

Согласно данным рис. 3.16б, редокс-отклик в областях и положительного, и отрицательного заряжения достаточно мало изменяется при варьировании концентрации лутидина от 0.5 до 4.5 мМ. Более того, близкая форма отклика наблюдалась и для покрытий, синтезированных в недистиллированном АН в отсутствие лутидина в растворе [4]. На этом основании можно прийти к заключению, что наличие лутидина или воды в ацетонитрильном растворе существенно влияет на эффективность процесса полимеризации и его скорость, тогда как во всех случаях получаются покрытия полимера pMgP-I с идентичными редокс-свойствами.

На рис. 3.17 приведено сопоставление ИК-спектров покрытий рMgP-I, полученных как в отсутствие (а), так и в присутствии (б) лутидина в растворе с его концентрацией 1.5 мМ. При этом в качестве рабочего электрода использовали платиновую фольгу, подготовленную согласно разделу 2.1.1. Как видно на рис. 3.17, в обоих случаях совпадают все основные полосы поглощения, и не появляется новых полос, которые могли бы быть связаны с вкладом колебаний фрагментов лутидина, имеющего ярко выраженное поглощение при 774, 1465 и 1585  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии молекул лутидина в структуре образующегося полимерного покрытия.

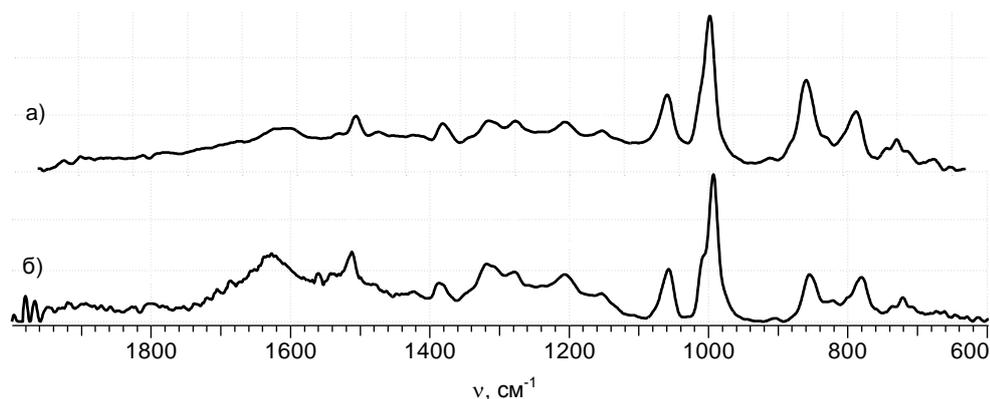


Рис. 3.17. Сопоставление ИК спектров покрытий рMgP-I, полученных без (а) и с добавкой (б) лутидина в раствор полимеризации.

Помимо редокс-отклика, важнейшей характеристикой электроактивных покрытий является их удельная электропроводность. Результаты измерений сопротивления методом, описанным в разделе 2.4.5, для серии полипорфиновых покрытий рMgP-I, полученных при полимеризации в растворах с различным содержанием лутидина и находящихся в контакте с раствором фоновго электролита, представлены на рис. 3.18. Они показывают экспериментальные значения полного сопротивления системы электрод/покрытие/раствор в зависимости от потенциала электрода. Стоит отметить, что все кривые практически не различаются (совпадают в пределах экспериментального разброса) и согласуются с данными для покрытий, полученных в недистиллированном АН [4], что еще раз подтверждает независимость свойств полимера от типа и концентрации протонно-акцепторного агента в растворе мономера.

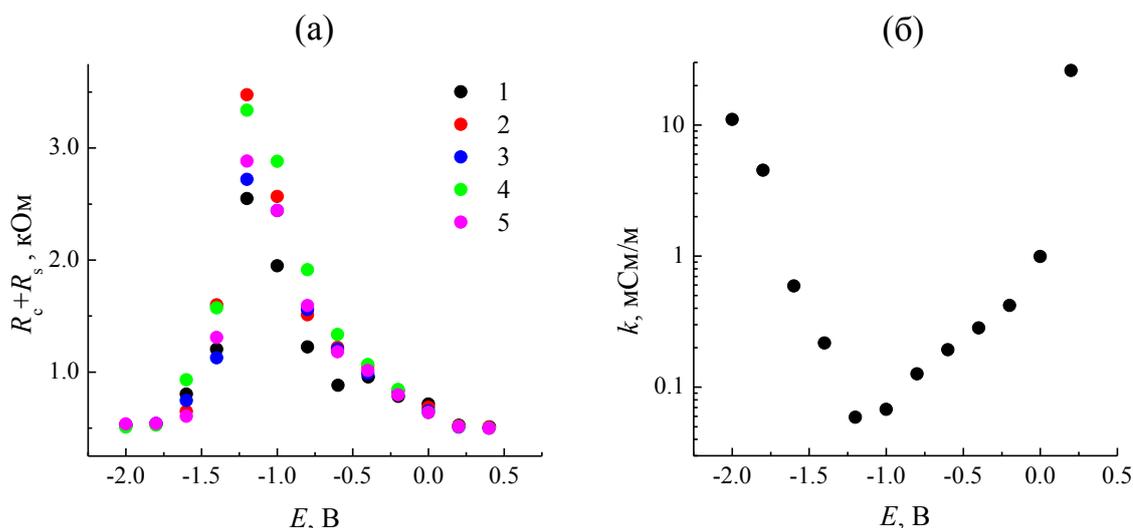


Рис. 3.18. (а) Зависимость полного высокочастотного сопротивления системы с учетом вкладов сопротивлений полимерного покрытия рMgP-I ( $R_c$ ) и раствора электролита ( $R_s$ ) от величины электродного потенциала, полученная методом наложения скачка потенциала с амплитудой 100 мВ. Покрытия получены электрополимеризацией MgP при потенциале 0.35 В в ацетонитрильных растворах 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> с добавкой 0.5X мМ лутидина (X = 0, 1, 2, 3, 9) для кривых 1 – 5 соответственно; (б) Удельная электропроводность покрытия рMgP-I, осажденного на поверхность платинового дискового электрода из ацетонитрильного раствора 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> + 1.5 мМ лутидина.

Другим важным выводом из рис. 3.18 является наличие корреляции между электроактивными и электропроводящими свойствами матрицы, которая наблюдается для большинства электроактивных полимеров. А именно, способность полимерного покрытия «проявлять электроактивность», т.е. изменять свой объемный электронный заряд наблюдается в той же области потенциалов/степеней окисления матрицы, что и наличие у нее значительной электронной проводимости. Это полностью согласуется с экспериментальными данными на рис. 3.18. Внутри интервала потенциалов между -0.2 В и -1.6 В для всех покрытий наблюдаются большие величины измеренного полного сопротивления системы, особенно в его средней части (между -1.0 В и -1.2 В), где оно намного превышает сопротивление раствора электролита (около 500 Ом). При приближении к границам «интервала потенциалов неэлектроактивности» проводимость полимерного покрытия начинает сильно возрастать. За пределами этого интервала полное сопротивление приближается к сопротивлению раствора, т.е. материал покрытия становится электропроводящим, а его вклад в суммарное сопротивление малым по сравнению с вкладом раствора, так что его определение находится за пределами порога чувствительности метода, для данной системы составляющего  $\sim 0.03$  См/м.

Таким образом, сравнение совокупности всех данных для полипорфиновых покрытий, осажденных в отсутствие и в присутствии лутидина позволяет заключить, что

влияние этого акцептора протонов состоит в увеличении эффективности полимеризации благодаря ускорению стадий депротонирования: добавка лутидина в количестве 3-х эквивалентов по отношению к мономеру более чем вдвое увеличивает выход по току процесса электрополимеризации и в 4 раза ускоряет его. В то же время свойства получаемых покрытий, непосредственно связанные с молекулярной структурой электроактивного полимера, не изменяются.

### 3.1.3. Влияние режима полимеризации

Эффективность процесса электрополимеризации и свойства осажденных покрытий зависят от таких параметров, как состав раствора мономера (растворитель, концентрация мономера и др.), электрохимический режим (потенцио- или гальваностатический и др.), параметры режима (для статических режимов – интенсивность тока или потенциала осаждения), присутствие дополнительных компонентов раствора. Ранее в работе было рассмотрено влияние растворителя и добавки акцептора протонов на свойства получаемых покрытий. В настоящем разделе будут рассмотрены данные по электрополимеризации MgP при варьировании оставшихся указанных параметров.

#### *Заряд осаждения*

Проводили серию экспериментов по осаждению покрытий, в которой варьировался пропущенный заряд при осаждении покрытия,  $Q_{tot}$ . Осаждение проводили из ацетонитрильного раствора 0.5 мМ MgP + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> на поверхность компактного платинового дискового электрода площадью 0.785 мм<sup>2</sup> в потенциостатическом режиме при потенциале 0.35 В. Плотность заряда осаждения составляла 6.4, 12.7, 15.9, 19.1, 22.3, 28.0, 38.2, 44.6, 51.0 мКл/см<sup>2</sup>. На рис. 3.19 показаны редокс-отклики получаемых покрытий в узком (а) и широком (б) диапазоне потенциалов. Рассчитанные по редокс-откликам покрытий значения эффективности процесса полимеризации  $\eta$  (по формуле 2.2, см. раздел 2.1.3) представлены на рис. 3.20.

Можно отметить, что нормированные на заряд осаждения редокс-отклики для полученных покрытий отличаются интенсивностью, которая уменьшается с увеличением заряда осаждения, тогда как форма откликов существенно не изменяется. Это позволяет сделать вывод о том, что редокс-свойства слоев покрытия на разных глубинах одинаковы и не происходит необратимых изменений свойств покрытия как в ходе его роста, так и при циклировании потенциала в указанных пределах. Однако эффективность процесса электроосаждения покрытий уменьшается с увеличением пропущенного при этом заряда.

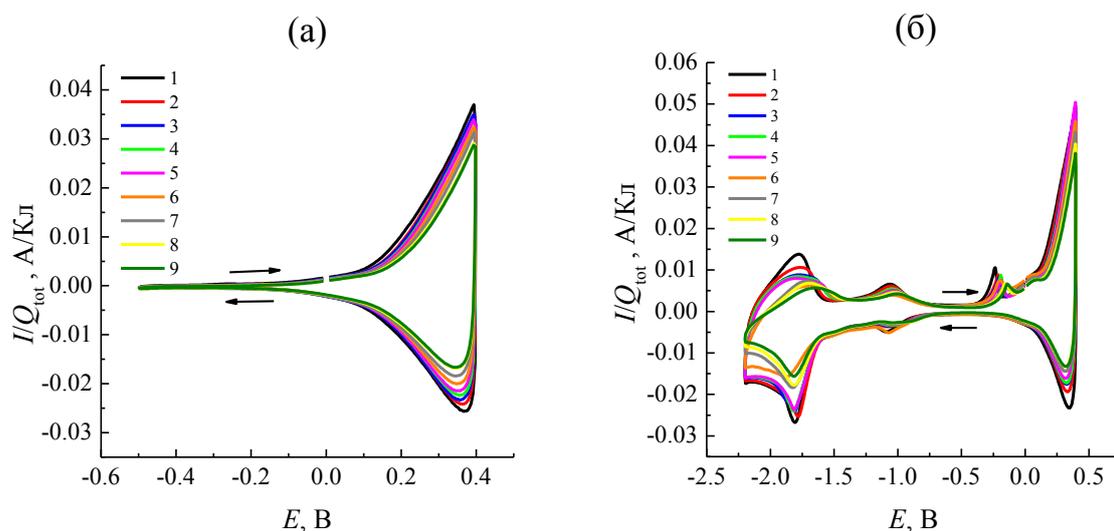


Рис. 3.19. ЦВА покрытий rMgP-I на платине в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Развертка потенциала: (а) между -0.5 В и 0.4 В; (б) между -2.2 В и 0.4 В; скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Покрытия получены при потенциале 0.35 В из ацетонитрильного раствора 0.5 мМ MgP + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Плотность заряда осаждения 6.4 (1), 12.7 (2), 15.9 (3), 19.1 (4), 22.3 (5), 28.0 (6), 38.2 (7), 44.6 (8), 51.0 (9) мКл/см<sup>2</sup>.

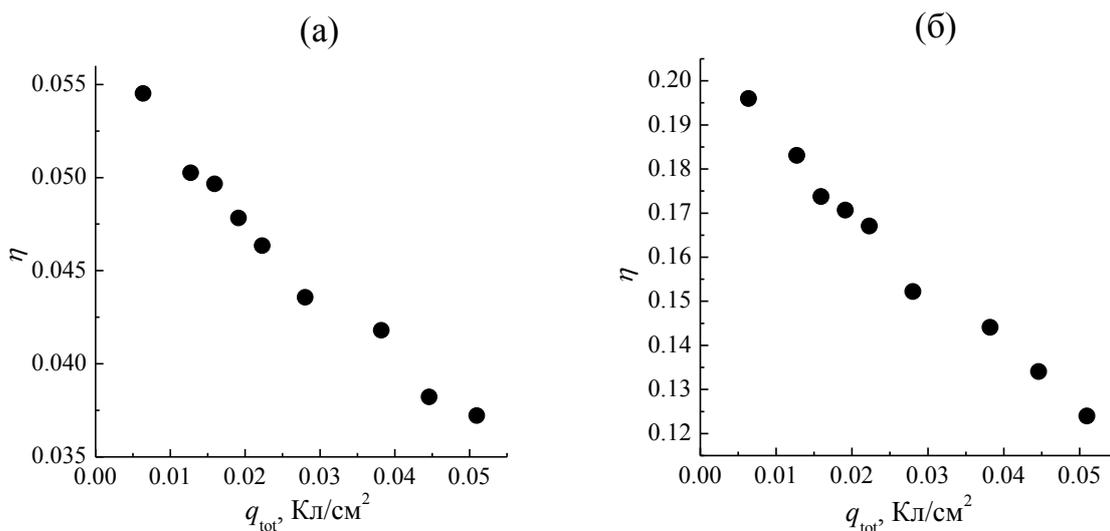


Рис. 3.20. Зависимость эффективности процесса полимеризации,  $\eta$ , от плотности заряда, затраченного на полимеризацию,  $q_{tot}$ , для серии покрытий различной плотности заряда осаждения на поверхности платины, осажденных при потенциале 0.35 В из раствора MgP, а затем проциклированных в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> при скорости развертки потенциала 0.1 В/с. Данные по редокс-откликам в диапазоне потенциалов (а) от -0.5 до 0.4 В; (б) от -2.2 до 0.4 В.

Для оценки толщины покрытий и получения спектральных характеристик проводили осаждения на поверхность ИТО-электродов из того же раствора, что и осаждения на компактный платиновый дисковый электрод, в потенциостатическом режиме при потенциале 0.35 В. Плотность заряда осаждения составляла 2.11, 4.56 и 6.87 мКл/см<sup>2</sup>. Спектры поглощения покрытий rMgP-I показаны на рис. 3.21.

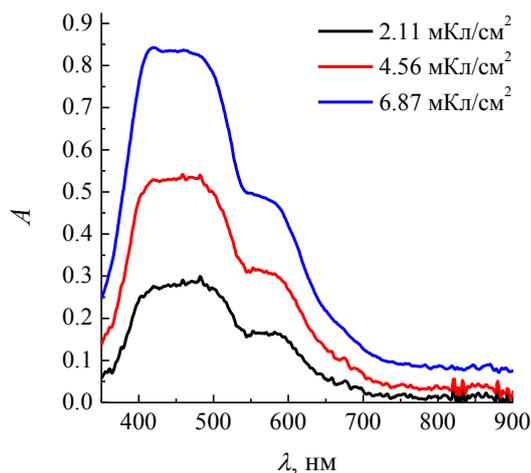


Рис. 3.21. Спектры поглощения покрытий pMgP-I, осажденных на поверхность ИТО-электрода из ацетонитрильного раствора 0.5 мМ MgP + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М TBAF<sub>6</sub> при потенциале 0.35 В. Плотность заряда осаждения 2.11, 4.56 и 6.87 мКл/см<sup>2</sup>.

Можно видеть, что при увеличении плотности заряда осаждения возрастает поглощение основных участков типа плато. Характер спектров соответствует спектру pMgP-I согласно [4], а также ранее полученным данным (см. раздел 3.1.1), где также указано, что мономер имеет Sore- и Q-полосы поглощения в области данных участков, и при полимеризации полосы мономера трансформируются в эти участки типа плато, что говорит о сохранности порфинового цикла в полимерном покрытии. Поскольку характер спектров покрытий, полученных при разных значениях плотности заряда осаждения, качественно не изменяется, это свидетельствует о получении покрытий с одной и той же молекулярной структурой, которая не изменяется для покрытий, полученных в данных условиях.

На рис. 3.22 показаны микрофотографии покрытия pMgP-I, полученные методом СЭМ. Плотность заряда осаждения полимера составляла 2.11 мКл/см<sup>2</sup>. На микрофотографиях просматривается как сплошная фаза, так и глобулярные фрагменты. На рис. 3.22г показан торец покрытия, по которому определили его толщину, составившую 24.7 нм. По данному значению, используя формулу 3.1, определили коэффициент пропорциональности k (зависимость толщины покрытия от заряда осаждения), который составил 11.7 нм см<sup>2</sup>/мКл.

$$k = L \cdot S / Q_{\text{tot}}, \quad (3.1)$$

где L – толщина покрытия;

S – площадь покрытия;

Q<sub>tot</sub> – заряд осаждения.

Полученное значение близко к оценке этой величины ( $9.65 \pm 1.4 \text{ нм} \cdot \text{см}^2 / \text{мКл}$ ), приведенной в источнике [200].

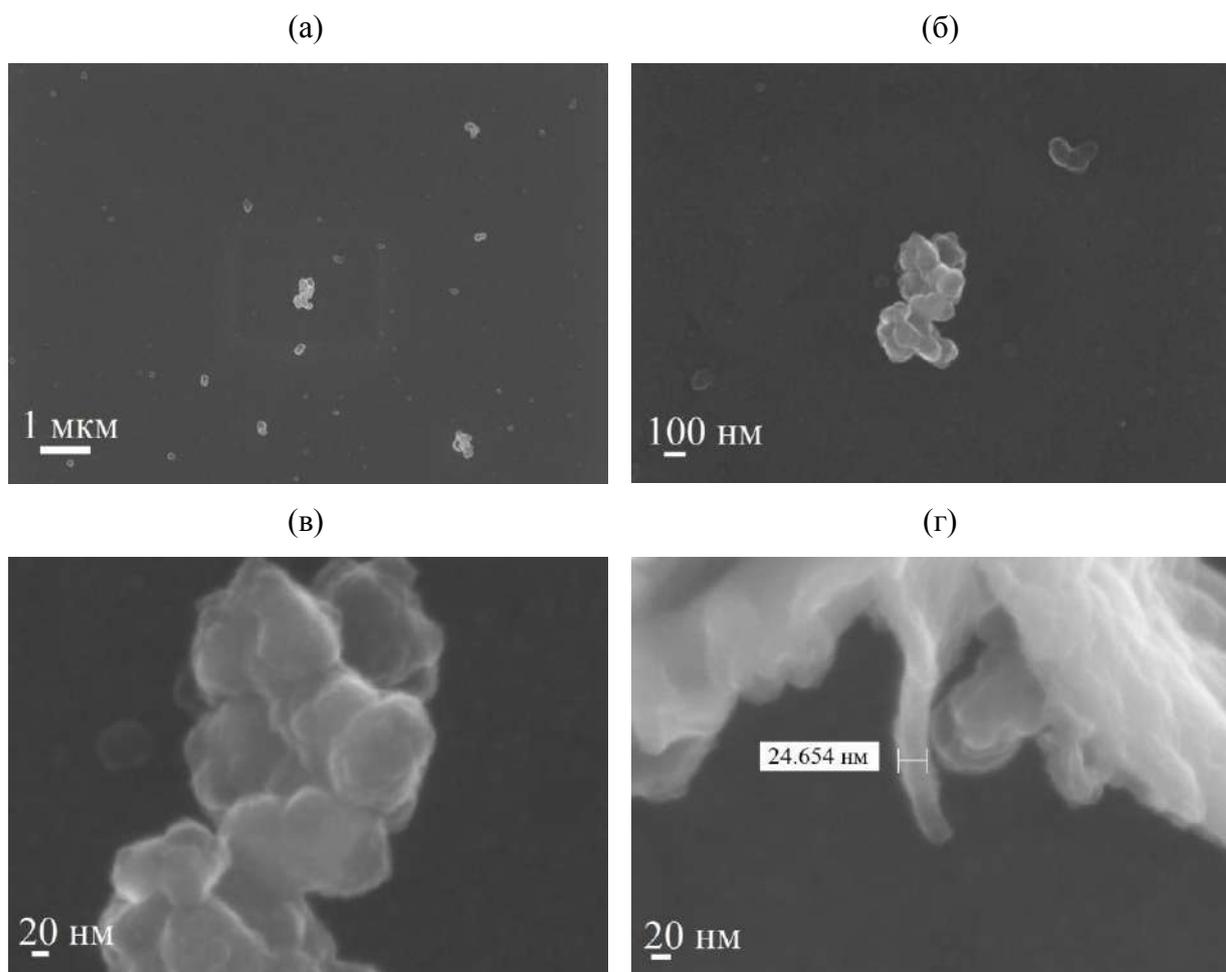


Рис. 3.22. Изображения покрытия рMgP-I на поверхности ИТО, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, в различных масштабах. На рис. (г) отмечено поперечное сечение покрытия рMgP-I. Плотность заряда осаждения покрытия  $2.11 \text{ мКл} / \text{см}^2$ .

#### *Режимы электрополимеризации*

Для получения данных по влиянию режима электрополимеризации на свойства получаемых покрытий рMgP-I были проведены две серии осадений в гальваностатическом и потенциостатическом режиме с пропусканием одного и того же заряда осаждения,  $5.1 \text{ мКл} / \text{см}^2$ . Осаждения проводили из ацетонитрильного раствора  $0.5 \text{ мМ MgP} + 1.5 \text{ мМ}$  лутидина +  $0.1 \text{ М TBAPF}_6$  на поверхность компактного платинового дискового электрода площадью  $0.785 \text{ мм}^2$ . Для начала получили покрытие в потенциостатическом режиме при потенциале  $0.35 \text{ В}$ , хроноамперограмма показана на рис. 3.23. Установившееся в конце осаждения значение тока,  $I_{\text{dep}}$  ( $500 \text{ нА}$ ), брали за основу серии осадений в гальваностатическом режиме.

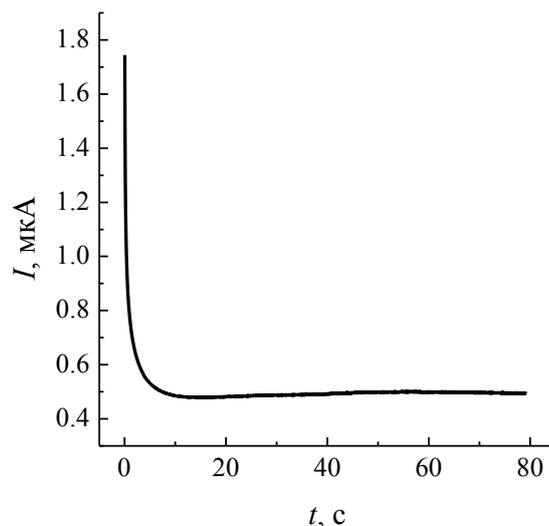


Рис. 3.23. Хроноамперограмма потенциостатического осаждения покрытия рMgP-I из ацетонитрильного раствора 0.5 мМ MgP + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> при потенциале 0.35 В, плотность заряда осаждения 5.1 мКл/см<sup>2</sup>.

Осаждения проводили при значениях тока, указанных во втором столбце таблицы 3.3. Затем по установившимся в конце каждого осаждения значениям потенциала (четвертый столбец таблицы 3.3) проводили серию осадений в потенциостатическом режиме.

Таблица 3.3. Значения тока осаждения и полученные значения потенциала для серии покрытий, осажденных в гальваностатическом режиме.

№ п/п	Значение тока осаждения, нА	Кратность тока осаждения по отношению к I <sub>dep</sub>	Значение установившегося потенциала, В
1	808	1.62	0.387
2	500	1.00	0.356
3	250	0.500	0.323
4	125	0.250	0.306
5	62.2	0.125	0.289

На рис. 3.24 представлены хронопотенциограммы (а) и хроноамперограммы (б) процессов электрополимеризации MgP в указанных условиях.

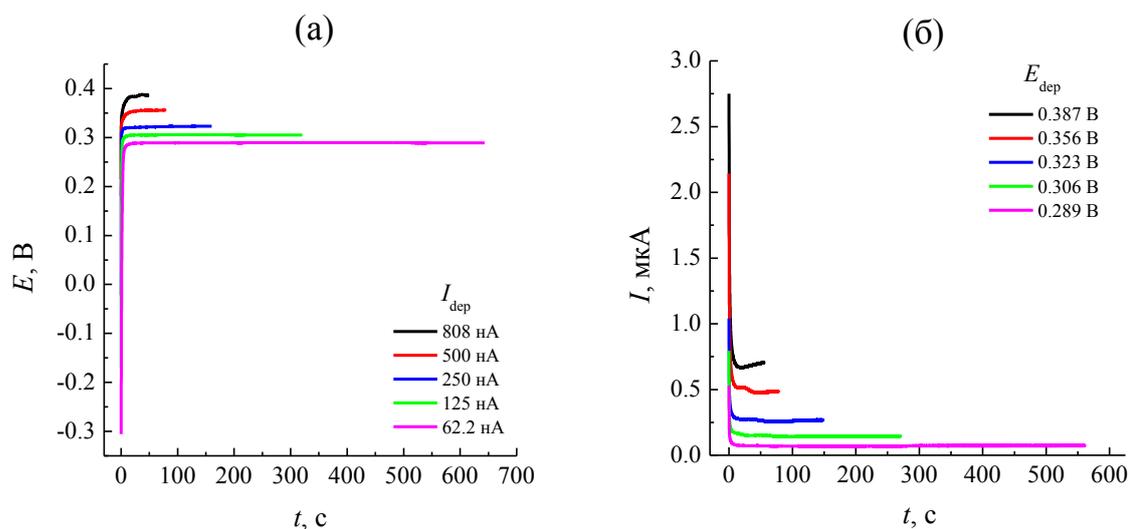


Рис. 3.24. (а) Хронопотенциограммы гальваностатического осаждения рMgP-I при токе 808, 500, 250, 125, 62.2 нА. (б) Хроноамперограммы потенциостатического осаждения рMgP-I при потенциале 0.387, 0.356, 0.323, 0.306, 0.289 В. Осаждения проводили из ацетонитрильного раствора 0.5 мМ MgP + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub>, плотность заряда осаждения 5.1 мКл/см<sup>2</sup>.

На рис. 3.25 показаны редокс-отклики рMgP-I в узком (а,б) и широком (в,г) диапазоне потенциалов, а также рассчитанные значения эффективности процесса электрополимеризации в зависимости от времени (д,е).

По полученным данным видно, что эффективность процесса полимеризации возрастает с увеличением тока/потенциала осаждения. Редокс-отклики получаемых покрытий не имеют существенных качественных отличий, изменяется только интенсивность и положение пиков «пойманного заряда» (для откликов в широком диапазоне потенциалов). Эффективность процесса полимеризации, если анализировать данные для редокс-откликов в узком диапазоне потенциалов (рис. 3.25д), больше для потенциостатически осажденных покрытий.

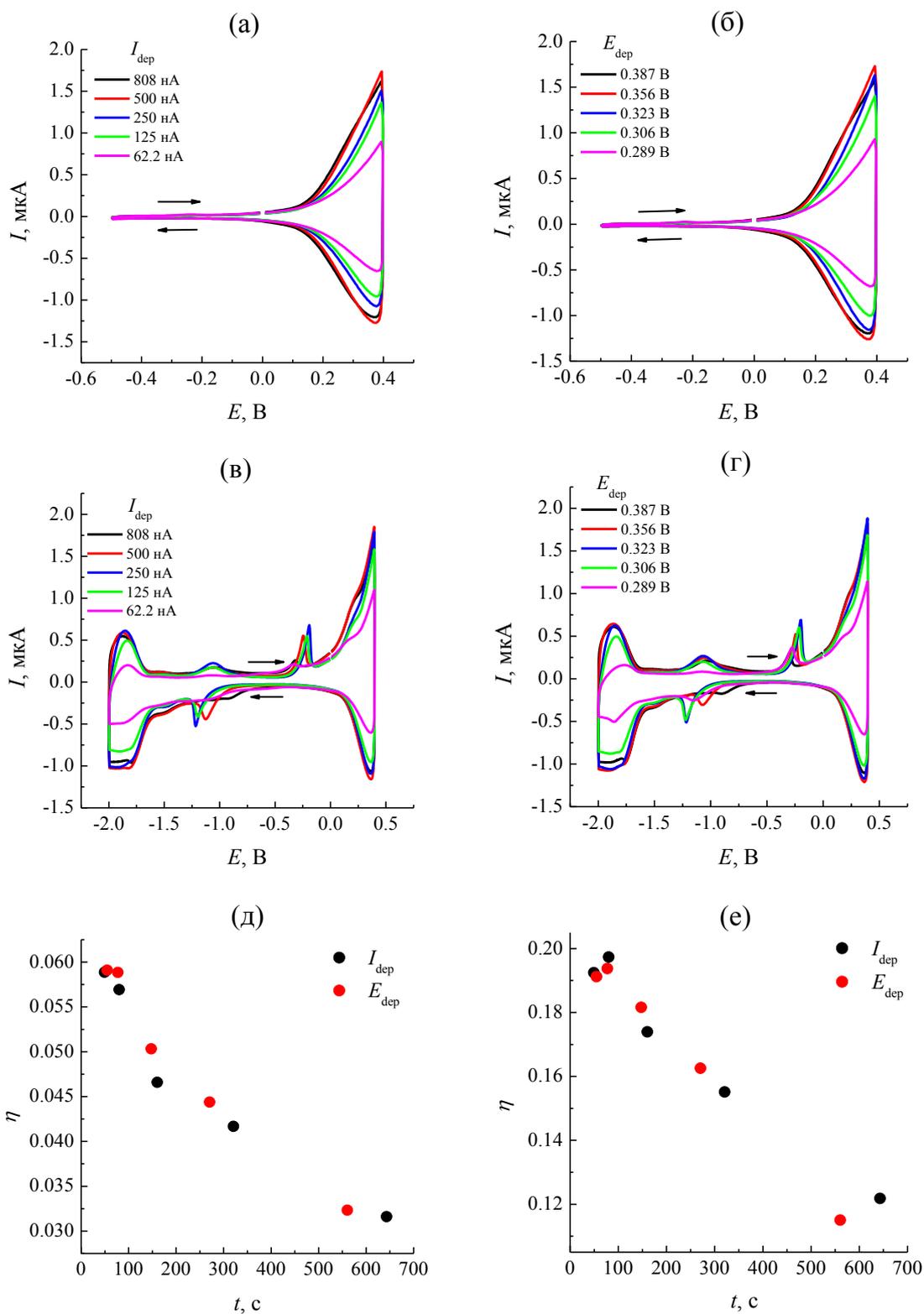


Рис. 3.25. (а – г) ЦВА покрытий рMgP-I на платине в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub>, (а, в) для серии гальваностатически осажденных покрытий; (б, г) для серии потенциостатически осажденных покрытий. Развертка потенциала: (а, б) между -0.5 В и 0.4 В; (в, г) между -2.0 В и 0.4 В; скорость развертки потенциала 0.1 В/с. (д, е) Зависимость эффективности процесса полимеризации,  $\eta$ , от времени, затраченного на полимеризацию для серий гальваностатически и потенциостатически осажденных покрытий по данным редокс-откликов в диапазоне потенциалов от -0.5 до 0.4 В (д); от -2.0 до 0.4 В (е).

### Концентрация мономера

Чтобы оценить влияние концентрации мономера на свойства получаемых покрытий, проводили несколько серий осадений из ацетонитрильного раствора, содержащего MgP концентрации  $x$  мМ ( $x = 0.19; 0.35; 0.59; 0.81; 0.92$ ), лутидин концентрации 1.5 мМ, ТВАРФ<sub>6</sub> концентрации 0.1 М на поверхность компактного платинового дискового электрода площадью 0.785 мм<sup>2</sup>. Плотность заряда осаждения всех покрытий составляла 5.1 мКл/см<sup>2</sup>. Первая серия покрытий осаждалась в гальваностатическом режиме током 218 нА из растворов с различной концентрацией мономера, вторая – в потенциостатическом режиме при потенциалах, полученных по результатам гальваностатических осадений. Хронопотенциограммы и хроноамперограммы полученных покрытий представлены на рис. 3.26а, б, а зависимость эффективности полимеризации от концентрации мономера – на рис. 3.26в.

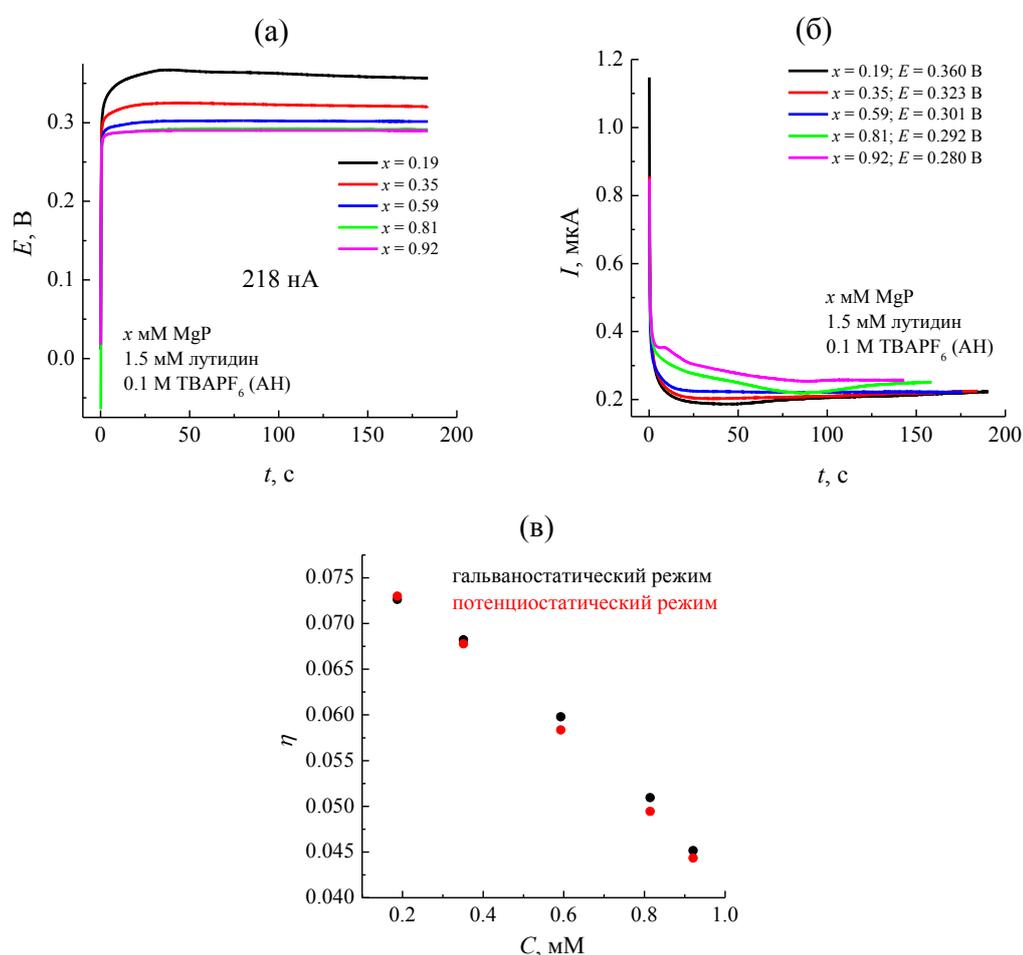


Рис. 3.26. (а) Хронопотенциограммы гальваностатического осаждения рMgP-I при токе 218 нА. (б) Хроноамперограммы потенциостатического осаждения рMgP-I при потенциале 0.360, 0.323, 0.301, 0.292, 0.280 В. Осаждения проводили из ацетонитрильного раствора  $x$  мМ MgP ( $x = 0.19, 0.35, 0.59, 0.81, 0.92$ ) + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, плотность заряда осаждения 5.1 мКл/см<sup>2</sup>. (в) Зависимость эффективности процесса полимеризации,  $\eta$ , от концентрации MgP для серии гальваностатически осажденных (черные точки) и потенциостатически осажденных (красные точки) покрытий по данным редокс-откликов в диапазоне потенциалов от -0.5 до 0.4 В.

Как видно из серии гальваностатических осаджений (рис. 3.26а), при увеличении концентрации мономера уменьшается потенциал осаждения, а в серии потенциостатических осаджений (рис. 3.26б) увеличивается ток и, соответственно, уменьшается время пропускания заряда. Зарядовая эффективность процесса полимеризации (рис. 3.26в) уменьшается при увеличении концентрации мономера.

Затем проводили серию потенциостатических осаджений покрытий из растворов с различной концентрацией мономера при потенциале 0.35 В. Плотность заряда осаждения, как и ранее, составляла 5.1 мКл/см<sup>2</sup>. На рис. 3.27 представлены полученные для этой серии данные.

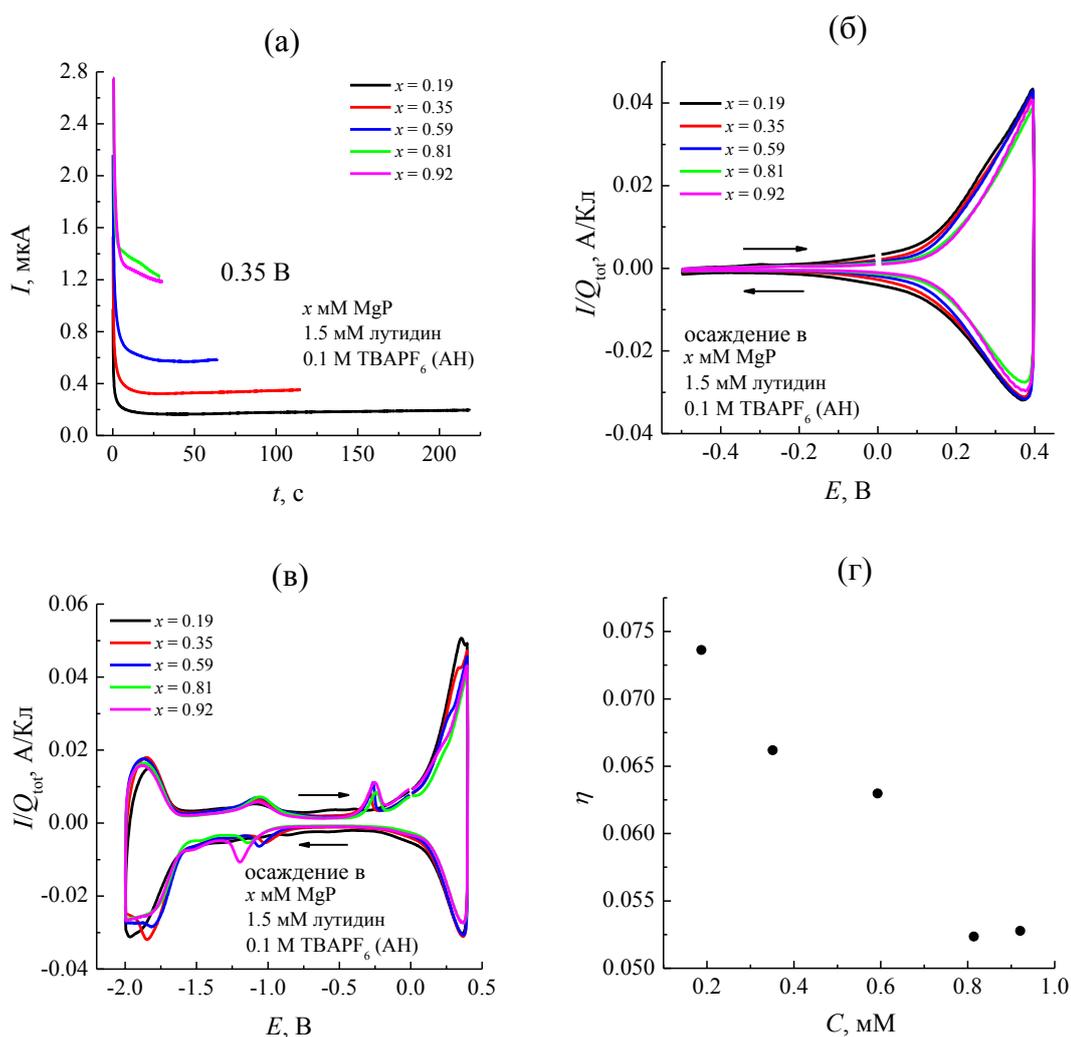


Рис. 3.27. (а) Хроноамперограммы потенциостатического осаждения pMgP-I при потенциале 0.35 В. Осаждения проводили из ацетонитрильного раствора  $x$  mM MgP ( $x = 0.19, 0.35, 0.59, 0.81, 0.92$ ) + 1.5 mM лутидина + 0.1 М TBAPF<sub>6</sub>, плотность заряда осаждения 5.1 мКл/см<sup>2</sup>. (б, в) ЦВА полученных покрытий в ацетонитрильном растворе 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> в диапазоне потенциалов (б) от -0.5 до 0.4 В; (в) от -2.0 до 0.4 В, скорость развертки поетнциала 0.1 В/с. (г) Зависимость эффективности процесса полимеризации,  $\eta$ , от концентрации MgP для серии потенциостатически осажденных покрытий по данным редокс-откликов в диапазоне потенциалов от -0.5 до 0.4 В.

Данные подтверждают вышеобозначенные закономерности. Причем можно отметить, что увеличение редокс-заряда при уменьшении концентрации мономера происходит за счет увеличения интенсивности редокс-отклика покрытий не во всем диапазоне циклирования (если рассматривать рис. 3.27б), а в области от -0.2 до 0.2 В.

### 3.1.4. Электрополимеризация порфина магния на вращающемся дисковом электроде с кольцом (ВДЭК)

В разделе описаны результаты, полученные посредством применения метода ВДЭК к процессу электроокисления MgP в ацетонитрильной среде с различным средством к протону. Целью применения метода являлось получение информации о природе растворимых продуктов электрополимеризации, относительных скоростях их образования, а также о влиянии на их количество и состав гидродинамического режима и добавок акцептора протонов.

В работе использовали ВДЭК, имеющий платиновый диск и платиновое кольцо (см. раздел 2.1.1). Важнейшей характеристикой ВДЭК является коэффициент улавливания  $N$ , равный отношению токов разряда на кольце и генерации на диске электроактивных частиц. Его определяли экспериментально с использованием обратимой редокс-пары ферроцен/ферроцениум ( $Fc/Fc^+$ ) (рис. 3.28). При этом диск поляризовали в режиме ЦВА (от -1.0 до 1.0 В), а на кольце поддерживали постоянное значение потенциала -0.3 В, отвечающее восстановлению  $Fc^+$  по реакции:

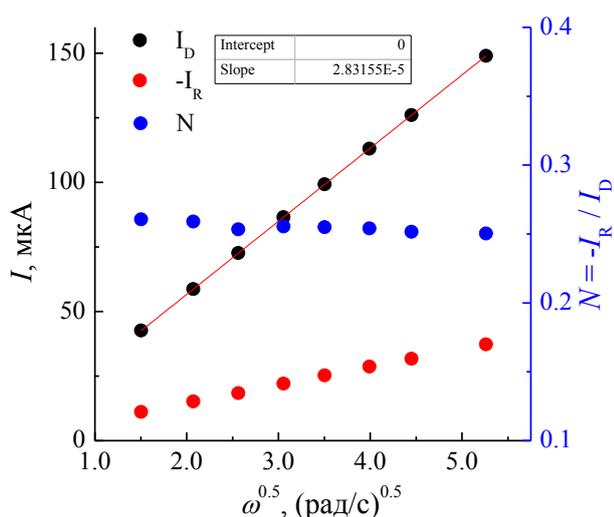


Рис. 3.28. Стационарные токи окисления ферроцена на диске в режиме ЦВА (взяты значения, отвечающие потенциалу 0.6 В) и восстановления ферроцениума на кольце (-0.3 В) в зависимости от угловой скорости вращения электрода в ацетонитрильном растворе, содержащем ферроцен концентрации 1 мМ и ТВАРF<sub>6</sub> концентрации 0.1 М.

Значения коэффициента улавливания, полученные для обратимой редокс-пары при различных скоростях вращения электрода, совпадают и составляют  $0.25 \pm 0.01$ , что соответствует теоретическим расчетам метода ВДЭК.

#### *Определение области восстановления продуктов электрополимеризации*

Ранее на рис. 3.12 была приведена схема возможных маршрутов расходования генерируемых на электроде катион-радикалов  $MgP$  в реакциях, приводящих к росту цепи. Потенциально улавливаемые на кольце продукты окисления (способные к восстановлению при наложенном потенциале) состоят из протонов ( $H^+$ ), катион-радикалов  $MgP^{+}$ , а также (в маршрутах А и Б) – промежуточных комплексов, представляющих собой результат взаимодействия катион-радикалов (А) или катион-радикала с нейтральной молекулой (Б) до стадии депротонирования. Восстановление катион-радикалов наблюдается на обратном ходе сканирования потенциала при снятии ЦВА-кривых  $MgP$  на платиновом электроде (см. раздел 3.1.1), тогда как вопрос об области электрохимической активности  $H^+$  в АН весьма неоднозначен. АН относят к апротонным растворителям, поэтому потенциал восстановления  $H^+$  сильно зависит от количества примесной воды и природы аниона фонового электролита, с которыми протон образует комплексы. Для определения этой характеристики применительно к используемым в работе условиям было предпринято дополнительное исследование по улавливанию на кольце протонов, генерируемых в реакции электрополимеризации пиррола на диске при потенциале 0.8 В. Известно, что процесс роста полипиррольной макроцепи протекает по механизму рекомбинации катион-радикалов, причем рекомбинация настолько быстрая, что единственными электроактивными продуктами, достигающими кольца, являются высвобождаемые при образовании ковалентных связей протоны, в той или иной степени связанные с присутствующими в растворе акцепторами (в настоящей работе – анионами  $PF_6^-$ ). Результаты ЦВА кольцевого электрода при полимеризации на диске пиррола в его ацетонитрильном растворе концентрации 0.5 мМ на фоне 0.1 М  $TBAPF_6$  представлены на рис. 3.29.

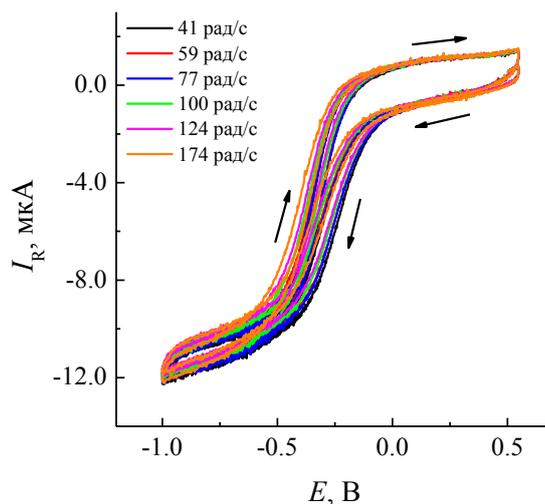


Рис. 3.29. ЦВА кольцевого электрода в процессе потенциостатической (0.8 В) полимеризации пиррола на диске в ацетонитрильном растворе 0.5 мМ пиррола + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, скорость развертки потенциала кольца 0.1 В/с. Скорость вращения электрода: 41, 59, 77, 100, 124, 174 рад/с.

Из представленных данных следует, что восстановление ионов Н<sup>+</sup> на кольце начинается при -0.15 В и выходит на предельный режим при -0.6...-0.7 В независимо от скорости вращения электрода.

*Влияние скорости вращения на состав растворимых продуктов электрополимеризации MgP*

С учетом полученных данных был проведен эксперимент по электроокислению MgP. При этом диск поляризовали в режиме ЦВА (в диапазоне потенциалов от -1.0 В до 0.6 В, т.е. до начала второй волны окисления с образованием дикатиона MgP<sup>2+</sup>), а на диске поддерживали значение потенциала -0.7 В, соответствующее полному восстановлению всех возможных электроактивных частиц, возникающих при окислении MgP по любому из маршрутов схемы на рис. 3.12. Зарегистрированные вольтамперограммы диска и кольца для различных скоростей вращения электрода приведены на рис. 3.30.

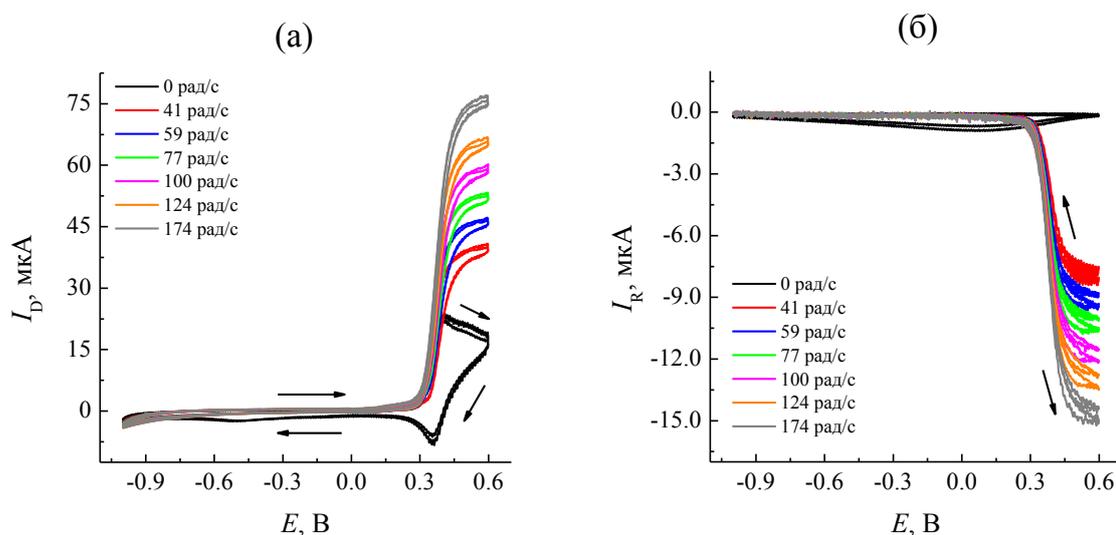
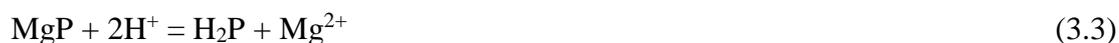


Рис. 3.30. (а) ЦВА дискового электрода в ацетонитрильном растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> и (б) отвечающие им токи улавливания продуктов окисления на кольце при постоянном потенциале -0.7 В для различных скоростей вращения электрода: 0, 41, 59, 77, 100, 124, 174 рад/с.

Из рис. 3.30 следует, что при потенциалах, близких к анодному пределу развертки, окисление MgP на диске переходит в предельный диффузионный режим. Ему соответствуют максимальные (для каждой скорости вращения) токи восстановления продуктов реакции на кольце. Обработкой данных, представленных на рис. 3.30, получены зависимости предельных токов окисления MgP (при потенциале 0.6 В) и полного восстановления продуктов окисления на кольце (-0.7 В) (рис. 3.31). Их отношение (коэффициент улавливания) в исследованном диапазоне скоростей вращения остается постоянным и составляет величину  $0.2 \pm 0.01$ , что на 20 % ниже экспериментально полученного значения для обратимой редокс пары Fc/Fc<sup>+</sup>. Наиболее вероятной причиной такого различия является взаимодействие выделяющихся протонов с MgP по реакции:



Это взаимодействие приводит к частичному деметаллированию магнийсодержащих гетероциклов. Подобный эффект наблюдался в работе [4] при анализе состава полипорфина магния, полученного электрополимеризацией в ацетонитрильных растворах без добавления акцепторов протонов.

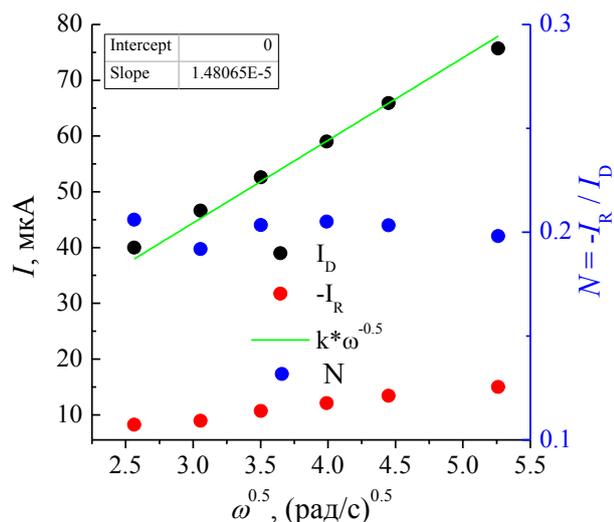


Рис. 3.31. Стационарные токи окисления MgP на диске в режиме ЦВА (взяты значения, отвечающие 0.6 В) и восстановления продуктов окисления на кольце (-0.7 В) в ацетонитрильном растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> в зависимости от угловой скорости вращения электрода. Обработка кривых рис. 3.30.

Анализ состава продуктов окисления MgP на диске (при потенциале 0.35 В) методом ЦВА кольцевого электрода привел к следующим зависимостям (рис. 3.32).

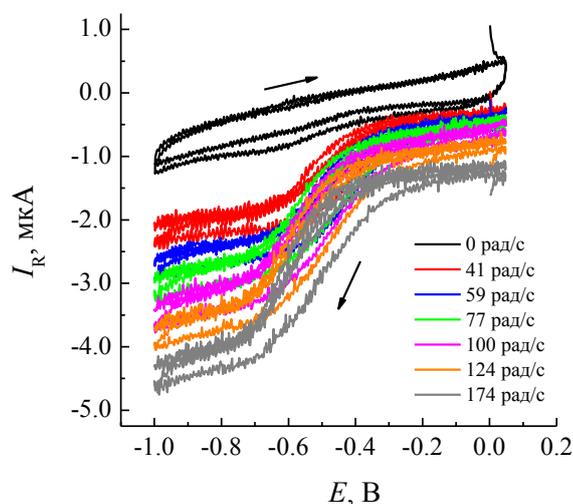


Рис. 3.32. ЦВА кольцевого электрода в процессе потенциостатической (0.35 В) полимеризации MgP на диске в ацетонитрильном растворе 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, скорость развертки потенциала кольца 0.1 В/с. Скорость вращения электрода: 0, 41, 59, 77, 100, 124, 174 рад/с.

В отличие от аналогичных кривых для полипиррола (рис. 3.29), кольцевой электрод в случае окисления MgP улавливает не только протоны (волна от -0.2 до -0.6 В), но и не успевшие вступить в реакцию роста цепи катион-радикалы MgP и  $\sigma$ -комплексы, не успевшие депротонироваться, о чем свидетельствуют ненулевые, в отличие от рис. 3.29, токи в области потенциалов до начала восстановления H<sup>+</sup> (0...-0.2 В).

Обработка ЦВА кольцевого электрода (рис. 3.32) позволяет определить соотношение между депротонированными и недепротонированными продуктами окисления MgP в условиях эксперимента (рис. 3.33) путем сравнения отношений как высоты волны восстановления протонов, так и предшествующих этой волне токов к высоте плато (при -0.7 В), представляющей собой их сумму.

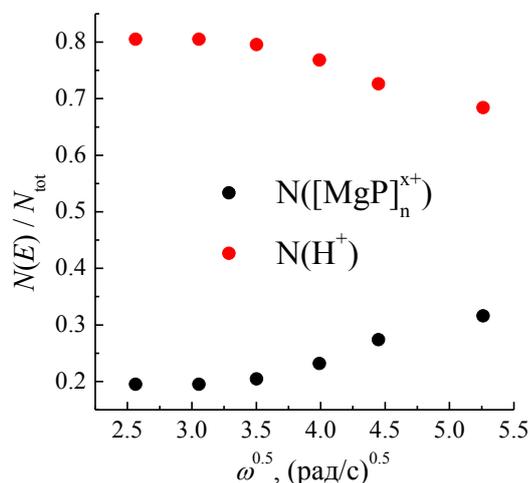


Рис. 3.33. Зависимость соотношения растворимых продуктов в приэлектродном слое при электроокислении MgP (0.35 В) от скорости вращения. Состав раствора: 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> + АН. Обработка ЦВА кольца (рис. 3.32).

Увеличение доли не успевших депротонироваться продуктов окисления MgP с ростом скорости вращения электрода однозначно указывает на замедленность стадии отщепления протона в схеме рис. 3.12. Повторение эксперимента по окислению MgP в условиях эксперимента, результаты которого представлены на рис. 3.32, только с добавкой трех эквивалентов лутидина для повышения сродства к протону, приводит к следующим результатам (рис. 3.34).

Во-первых, существенно повышаются токи окисления на диске (рис. 3.34а), а во-вторых, относительный состав продуктов в приэлектродном слое раствора (восстановленный по данным ЦВА на кольце) меняется в направлении снижения количества промежуточных мономерных и димерных продуктов окисления за счет ускорения их депротонирования (рис. 3.34б).

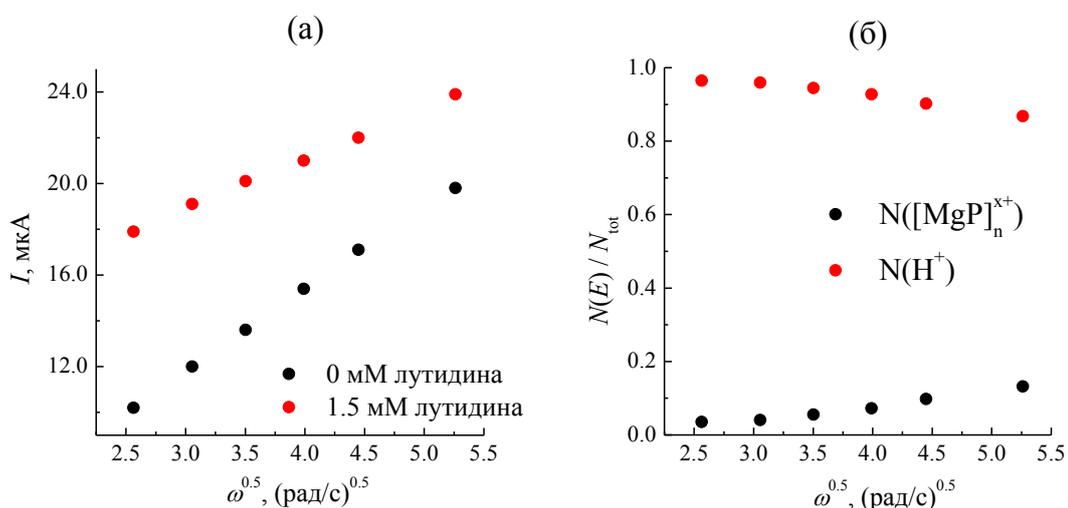


Рис. 3.34. (а) Сопоставление потенциостатических (при 0.35 В) токов окисления MgP на диске в отсутствие (черные точки) и в присутствии (красные точки) добавки лутидина (1.5 мМ) к ацетонитрильному раствору 0.5 мМ MgP + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub>. (б) Зависимость соотношения растворимых продуктов в приэлектродном слое при электроокислении MgP (при 0.35 В) от скорости вращения. Состав раствора: 0.5 мМ MgP + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> + АН. Обработка ЦВА кольца.

Добавление лутидина ускоряет депротонирование, что приводит к существенно более быстрому накоплению в приэлектродном слое нейтральных ди/олигомеров, ток окисления которых, накладываясь на ток окисления мономера, приводит к существенному росту общего тока. На общем электронном балансе это сказывается следующим образом – преимущественно одноэлектронное окисление без лутидина переходит в окисление до олиго/полимерного состояния, с расходом, как будет показано в разделе 3.2.1, 2.4 – 2.5 электронов на мономер.

Важной деталью, дополняющей сделанные выводы, является тот факт, что после опыта с добавкой лутидина полимерное покрытие покрывает не только поверхность собственно диска, на котором производится окисление, но и распространяется дальше – на кольцо и даже на более удаленные от центра части торцевой поверхности изолятора (рис. 3.35).



Рис. 3.35. Поверхность ВДЭК после опыта по электрополимеризации MgP в отсутствие (а) и в присутствии (б) добавки лутидина.

Подобный эффект не наблюдается в отсутствие лутидина. Из этого следует вывод, что в присутствии акцептора протонов в составе не успевших депротонироваться комплексов преобладают относительно более длинные олигомеры, растворимость которых в АН ниже (что и приводит к образованию полимера в периферических областях системы), тогда как в отсутствие лутидина основным растворимым продуктом помимо протонов является мономерный катион-радикал или продукты его реакции с MgP или другим катион-радикалом (до их депротонирования).

Таким образом, в данном разделе была решена задача определения потенциала электровосстановления протонов в апротонном растворителе (АН). Для этого в качестве их источника использовался процесс полимеризации пиррола, реализуемый на дисковом электроде ВДЭК, тогда как собственно измерения токов восстановления протонов проводились методом ЦВА платинового кольца. Было установлено, что в таком режиме волна электровосстановления протонов лежит в диапазоне от -0.15 В до -0.6 В. Эта информация позволила использовать методику ВДЭК для определения соотношения протонированных и депротонированных промежуточных продуктов электрополимеризации MgP. Это, в свою очередь, позволило установить, что депротонирование димерного  $\sigma$ -комплекса  $(MgP)_2^{2+}$  является наиболее медленной стадией цепи превращений, индуцируемой окислением мономера. Также была обоснована необходимость введения акцептора протонов.

### **3.2. Определение количества связей между мономерными звеньями внутри полипорфина магния. Зарядовый баланс в ходе процесса электрополимеризации**

Определение структуры полимерной цепи полипорфина магния является важным аспектом исследований данных материалов. В работе [4] были получены косвенные данные, свидетельствующие в пользу одинарной связи между соседними мономерными звеньями внутри полимера. На основе квантово-химических и экспериментальных данных было показано, что такие связи для порфинов магния и цинка образуются в *мезо*-позициях макроцикла. Представленная информация приводила к выводу о *мезо-мезо* связанной молекулярной структуре pMgP-I (и всех других полипорфинов типа I). Однако наличие четырех незанятых *мезо*-позиций порфинового макроцикла приводит к неопределенности молекулярного расположения этих полимеров, см. гипотетические модельные структуры на рис. 3.36б, в.

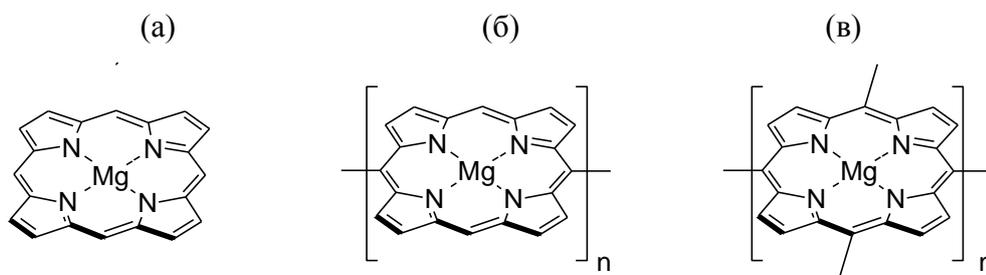


Рис. 3.36. (а) MgP и модельные структуры его гомополимера типа I, pMgP-I: (б) линейная цепь или (в) 2D-структура.

Вещества, экстрагированные ТГФ из данного полимера pMgP-I и охарактеризованные методом MALDI-TOF-спектроскопии [4], обладают массами, отвечающими олигомерам порфина со структурой цепи различной длины, с одинарной связью между соседними мономерными звеньями, т.е. со структурой, показанной на рис. 3.36б. Однако из сравнения спектров поглощения в УФ-видимом диапазоне покрытия и экстрагированного раствора было видно, что основная часть полимерного материала осталась нерастворенной в ТГФ, что делает характеризацию структуры данным способом нерелевантной.

Описанная ситуация требовала поиска альтернативного метода определения среднего количества ковалентных связей, образованных мономерным звеном внутри полимера pMgP-I. В настоящей работе получение непосредственной информации об этом ключевом параметре структуры полимера было осуществлено путем детального изучения окислительного превращения мономерной единицы из раствора в мономерное звено внутри полимера (число таких связей составляет 2 для линейной структуры цепи на рис. 3.36б или 4 для альтернативной двумерной структуры на рис. 3.36в). Эти данные можно получить, определяя число электронов, расходуемых на одну молекулу мономера, т.е. его редокс-эквивалент, который в настоящем разделе определяется при помощи индивидуальных спектроэлектрохимических измерений (раздел 3.2.1) и в комплексе с методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (раздел 3.2.2).

### 3.2.1. Спектроэлектрохимия

Спектроэлектрохимический метод основан на экспериментальном измерении зависимости числа окисленных молекул мономера от прошедшего заряда в ходе окислительного электролиза, приводящего к осаждению полимерного покрытия на поверхности электрода. Значения концентрации растворенного мономера в различные моменты времени электролиза определяются на основе оригинальной процедуры разделения вкладов поглощения мономера и растворенных продуктов окисления в каждый измеренный в ходе электрополимеризации спектр. Экспериментальное оформление спектроэлектрохимических измерений проводится в разделе 2.2.

На рис. 3.37 показаны спектры поглощения раствора мономера MgP в процессе его электроокисления на поверхности электрода. На полосах при 308 и 535 нм наблюдается уменьшение концентрации MgP в растворе за счет его превращения, преимущественно, в полимерное покрытие (pMgP-I) на поверхности электрода. Полосы при 438 и 565 нм относятся к растворимым продуктам окисления (в основном к димеру). Полоса при 270 нм обусловлена поглощением акцептора протонов лутидина, ее прогрессивный рост в ходе электролиза наблюдается за счет протонирования лутидина ионами H<sup>+</sup>, генерирующимися за счет образования связи между соседними мономерными звеньями в образующемся полимере.

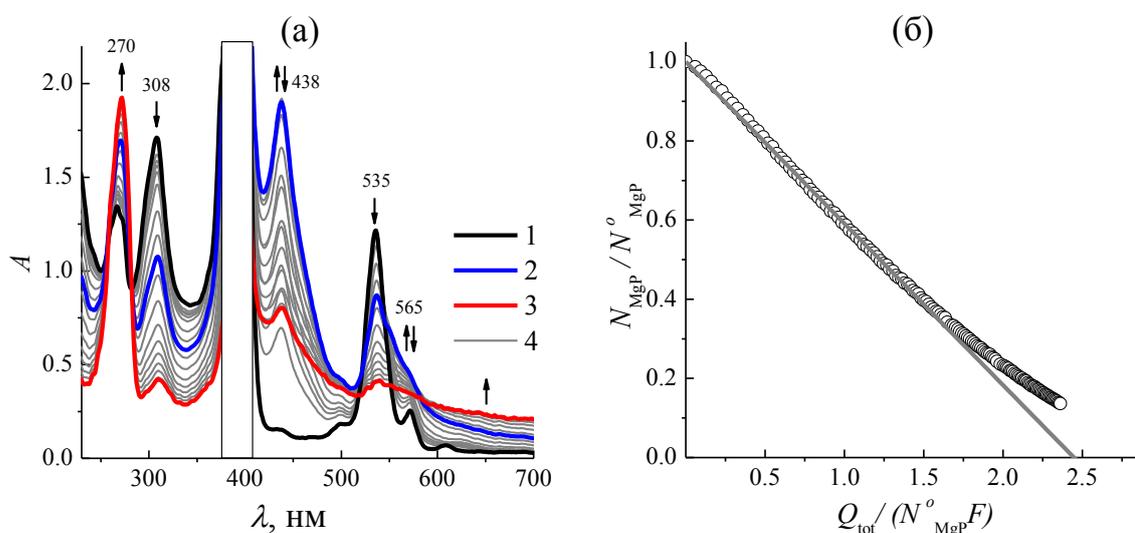


Рис. 3.37. (а) Прогрессивное изменение спектра электрополимеризационной среды в ходе окислительного электролиза раствора 0.5 мМ MgP + 1.5 мМ лутидина + 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> + АН. Длина оптического пути 2 мм. Три выделенных спектра соответствуют исходному состоянию раствора перед электролизом (1), 50 %-ной конверсии MgP (2) и окончанию электролиза (3). Набор спектров (4) соответствует различным промежуточным состояниям в ходе процесса электролиза. Направления изменения оптической плотности на характерных длинах волн показаны стрелками. Сильное поглощение в центральной части полосы Сорс (более 2.0 около 400 нм) находится за пределами диапазона измерений спектрофотометра и для дальнейшего анализа не используется. (б) Зависимость нормированного количества мономера  $N_{\text{MgP}}/N_{\text{MgP}}^0$  (рассчитанного с поправкой на поглощение продуктов окисления в растворе) от нормированного заряда  $Q_{\text{tot}}/(F N_{\text{MgP}}^0)$ . Аппроксимационная прямая (проходящая через начальную точку:  $Q_{\text{tot}} = 0, N_{\text{MgP}} = N_{\text{MgP}}^0$ ) иллюстрирует процедуру экстраполяции для определения среднего количества электронов на молекулу окисленного мономера (редокс-эквивалент),  $n_e$ .

Предложенный в работах [7, 8] алгоритм деконволюции этих спектров на вклады поглощения мономера и продуктов окисления для набора значений прошедшего заряда  $Q_{\text{tot}}$  позволяет определить оставшееся количество растворенного мономера  $N_{\text{MgP}}$ , т.е. общее количество молекул мономера, окислившихся к данному моменту,  $N_{\text{tot}} = N_{\text{MgP}}^0 - N_{\text{MgP}}$  ( $N_{\text{MgP}}^0$  - исходное количество мономера до начала окисления).

Экспериментально найденная зависимость между долей оставшегося мономера  $N_{\text{MgP}}/N^{\circ}_{\text{MgP}}$  и прошедшим зарядом, нормированным на максимальный заряд окисления,  $Q_{\text{tot}}/F N^{\circ}_{\text{MgP}}$ , показана на рис. 3.37б вместе с аппроксимационной прямой, экстраполяция которой на ось абсцисс определяет среднее количество электронов  $n_e$ , затрачиваемых на образование всех продуктов окисления, как в виде покрытия на поверхности электрода, так и в виде побочных продуктов (полимеров, образующихся вне поверхности электрода, а также растворенных олигомеров). Более подробный анализ полос поглощения, описание алгоритма деконволюции и другой пример определения  $n_e$  можно найти в работах [7, 8].

### **3.2.2. Комбинация спектроэлектрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания [13, 14]**

Результаты определения среднего количества электронов на молекулу окисленного мономера в процессе электрополимеризации MgP спектроэлектрохимическим методом, описанные в разделе 3.2.1 и в работах [7, 8], в полной мере характеризуют общий расход электронов на окисление гетероциклов с образованием полимера, однако не позволяют установить такой существенный параметр, как доля уходящего в раствор (в виде коллоидных частиц либо растворимых олигомеров) продукта полимеризации. В то же время, эта характеристика (иначе говоря – выход по току процесса) является очень важным фактором при расчете зарядовой эффективности, степени заряжения и оценки толщины покрытия полимера на поверхности модифицированного электрода.

Для определения выхода по току процесса электрополимеризации MgP были проведены измерения методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, реализованные непосредственно в процессе роста покрытия на электроде в растворе мономера при наложении соответствующего потенциала, что сопровождалось увеличением массы электрода. Это увеличение массы электрода за счет окисления MgP на его поверхности было использовано в сочетании со спектроэлектрохимическими данными, полученными в разделе 3.2.1, для определения основных параметров процесса полимеризации и характеристики покрытий полипорфина магния, осаждаемых на поверхности электрода: выход по току процесса осаждения покрытия, средний заряд, затрачиваемый на превращение молекулы мономера в мономерное звено внутри покрытия (редокс-эквивалент), количество мономерных звеньев внутри осаждаемого покрытия, среднее число валентных связей, приходящееся на одно мономерное звено внутри покрытия. Кроме того, разряжая электроосажденное покрытие, можно оценить среднюю степень заряжения (окисления) мономерного звена внутри покрытия при потенциале полимеризации и степень участия растворителя в протекании редокс-переходов полимера.

Экспериментальное оформление проводимых исследований приведено в разделе 2.3. После определения истинной электрохимически доступной площади поверхности платины и калибровки покрытого слоями платины кварцевого кристалла (раздел 2.3), экспериментальная часть работ состояла из двух основных этапов: осаждение покрытия рMgP-I и его заряд-разрядные процессы в фоновом электролите в режиме ЦВА.

#### Осаждение покрытия полипорфина магния

На рис. 3.38а приведены хроноамперограммы и отвечающие им изменения заряда в процессе роста покрытий рMgP-I при поляризации рабочего электрода в потенциостатическом режиме в растворах мономера различных концентраций с пропусканием различного количества заряда  $Q_{tot}$ .

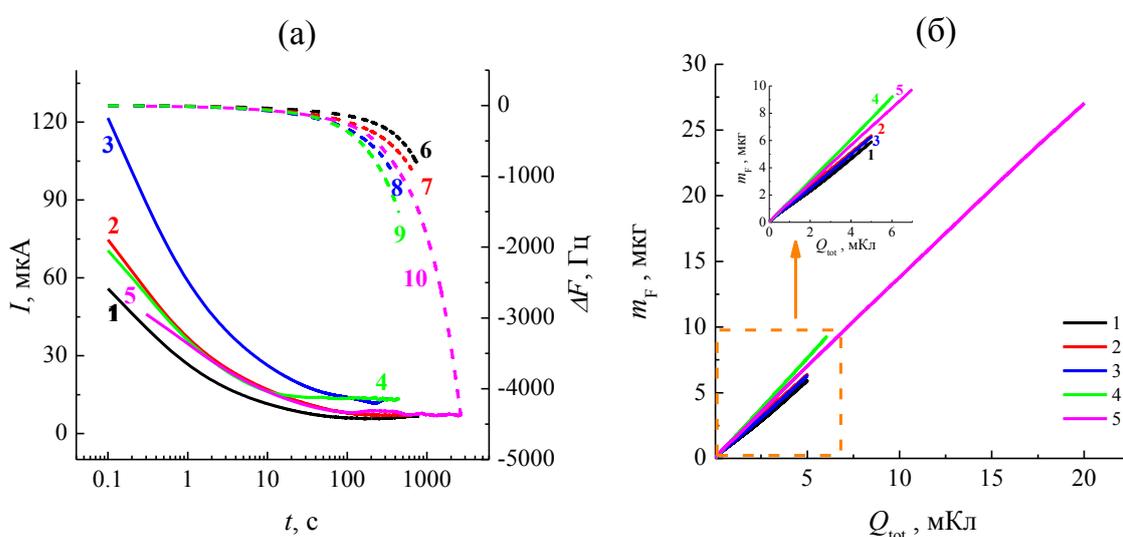


Рис. 3.38. Процесс электрополимеризации MgP в потенциостатическом режиме (0.35 В). Состав раствора мономера: 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> + 1.5 мМ лутидина + x мМ MgP (x = 0.21 (кривые 1, 6), 0.42 (кривые 2, 7), 0.63 (кривые 3, 8) или 0.39 (кривые 4, 5, 9, 10)) + АН. Пропущенный при осаждении заряд  $Q_{tot}$ : 5 мКл (кривые 1, 2, 3), 6 мКл (кривая 4), 20 мКл (кривая 5). (а) Хроноамперограммы (кривые 1, 2, 3, 4, 5) и данные микровзвешивания (сдвиг резонансной частоты, кривые 6, 7, 8, 9, 10); (б) отношение между осажденной массой  $m_F$  и зарядом осаждения  $Q_{tot}$  на основании данных рис. 3.38а.

Все кривые после начального спада тока, обусловленного обеднением приэлектродного слоя мономером в результате протекания процесса электрополимеризации (рис. 3.1, см. раздел 3.1.1), демонстрируют продолжительные стационарные участки.

Отношение токов на этих участках достаточно хорошо воспроизводит отношение концентраций мономера в данных случаях для вывода о пропорциональной связи скорости электрополимеризации и концентрации мономера в объеме электролита на этапе стационарного роста слоя полимерного продукта. Его масса  $m_F$  также пропорционально

связана с величиной пропущенного заряда  $Q_{tot}$  (рис. 3.38б), что говорит о постоянстве выхода по току изучаемого процесса.

После пропускания через электрод заряда осаждения (5 мКл для полимеров, полученных из растворов MgP концентрации 0.21, 0.42, 0.63 мМ, а также 6 мКл и 20 мКл для концентрации 0.39 мМ) при постоянном потенциале 0.35 В поляризацию останавливали. Толщину этих покрытий можно оценить, используя электрохимически доступную площадь поверхности платины, составившую  $1.5 \text{ см}^2$  (см. раздел 2.3), и коэффициент пропорциональности между зарядом полимеризации и толщиной покрытия,  $9.65 - 11.7 \text{ нм на } 1 \text{ мКл/см}^2$  [200]: от 30 до 40 нм для тонких покрытий и 130 нм для более толстых. Согласно источнику [201] полимерные покрытия такой малой толщины (в диапазоне толщин до 100 нм) ведут себя как жесткий слой однородного состава, тогда как вязкоупругие эффекты становятся заметными только для покрытий гораздо большей толщины (около 1 мкм [202]). Этот вывод подтверждается данными на рис. 3.38б, где для всех покрытий масса (т.е. частота) изменяется пропорционально мгновенным значениям прошедшего заряда  $Q_{tot}$ . Это означает, что можно использовать соотношение Соэрбрея между изменением частоты и массы покрытия с учетом коэффициента пропорциональности, определенного из данных на рис. 2.7 (см. раздел 2.3).

Потенциостатический режим (0.35 В) после пропускания заряда осаждения сменялся этапом линейной развертки потенциала в отрицательном направлении со скоростью 0.05 В/с. В качестве нижнего предела развертки было выбрано значение -0.3 В, которому отвечает рMgP-I в разряженном состоянии [4]. Заряд, извлекаемый на этом этапе из покрытия, а также сопровождающее процесс разряжения изменение массы представлены на рис. 3.39а. Стоит отметить, что потеря массы полимерного продукта полностью прекращается при положительных потенциалах. Аналогичным образом ведет себя кривая Q-E. Медленное изменение заряда при развертке потенциала в интервале от 0 В до -0.3 В, по всей видимости, обусловлено процессами зарядки двойного электрического слоя и/или разрядом на границе полимер/электролит накопившихся в приэлектродном слое электролита промежуточных продуктов полимеризации.

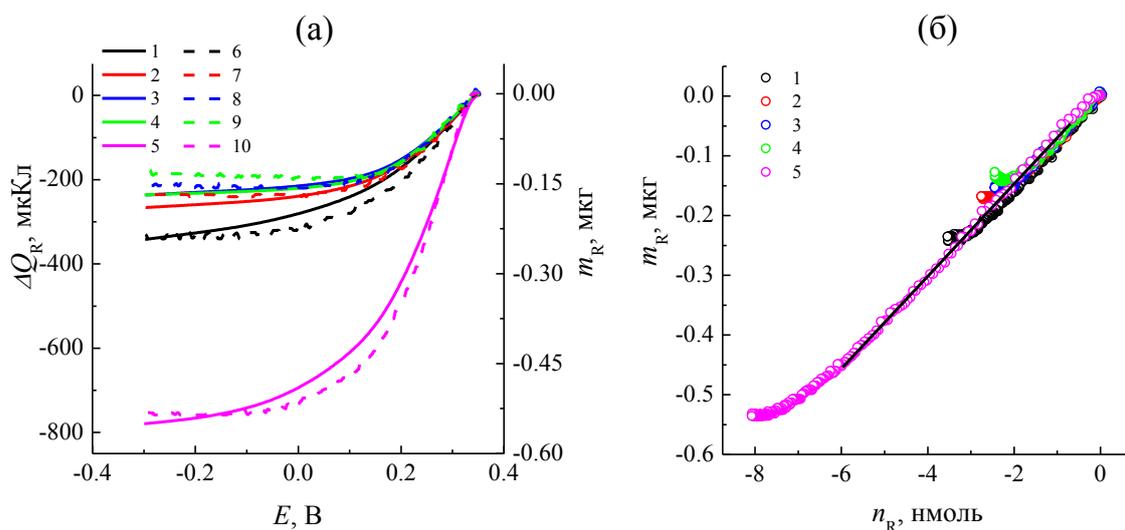


Рис. 3.39. (а) Зависимость прошедшего через электрод заряда (кривые 1-5) и изменение его массы (кривые 6-10) от потенциала при развертке от 0.35 В до -0.3 В со скоростью 0.05 В/с на этапе, следующем сразу за потенциостатическим осаждением (рис. 3.38а) в электролите состава: 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> + 1.5 мМ лутидина + х мМ MgP (х = 0.21 (кривые 1, 6), 0.42 (кривые 2, 7), 0.63 (кривые 3, 8), 0.39 (кривые 4, 5, 9, 10)) + АН. (б) Результаты рис. 3.39а, перестроенные в координатах изменение массы – количество моль электронов. Точки – изменение массы, отвечающее кривым 1 – 5, линия – результат линейной аппроксимации, наклон  $75 \pm 3$  г/моль.

Зависимость изменения массы покрытий  $m_R$  от количества моль редокс-заряда  $n_R = Q_R/F$ , пропущенного на этапе разряджения полимера, практически линейна, наклон составляет  $75 \pm 3$  г/моль. Если бы изменение массы полностью определялось обменом противоионов (PF<sub>6</sub><sup>-</sup> анион), этот наклон был бы равен его молярной массе, 145 г/моль, т.е. почти в два раза больше. Линейность кривой на рис. 3.39б практически во всем диапазоне свидетельствует об отсутствии вклада катионов в массообменные процессы.

Подобный эффект (малые величины наклона таких зависимостей «масса-заряд» по сравнению с молярной массой обмениваемого иона) наблюдался раньше, например, для полипиррола в растворе пропиленкарбоната [202] или поли(титаноцен-пропил-пиррола) [203]. Он был объяснен [203, 204] тем, что при проведении процесса полимеризации в условиях, когда образуется компактное покрытие с жесткой морфологией, выход противоионов из покрытия создает пустое пространство между молекулами полимера, которое должно быть заполнено соответствующим количеством молекул растворителя из внешнего раствора.

#### *Заряд-разрядные процессы рMgP-I в фоновом электролите в режиме ЦВА*

После осаждения и разряджения кристалл с покрытием на поверхности электрода был перенесен в безмономерный раствор фонового электролита в АН и подвергнут поляризации в режиме ЦВА с параллельной регистрацией изменения массы. Полученные результаты для покрытий рMgP-I, осажденных из растворов мономера концентрации 0.21,

0.42 и 0.63 мМ (кривые 1-3 на рис. 3.38а и рис. 3.39а) и при пропускании заряда 5 мКл, представлены на рис. 3.40.

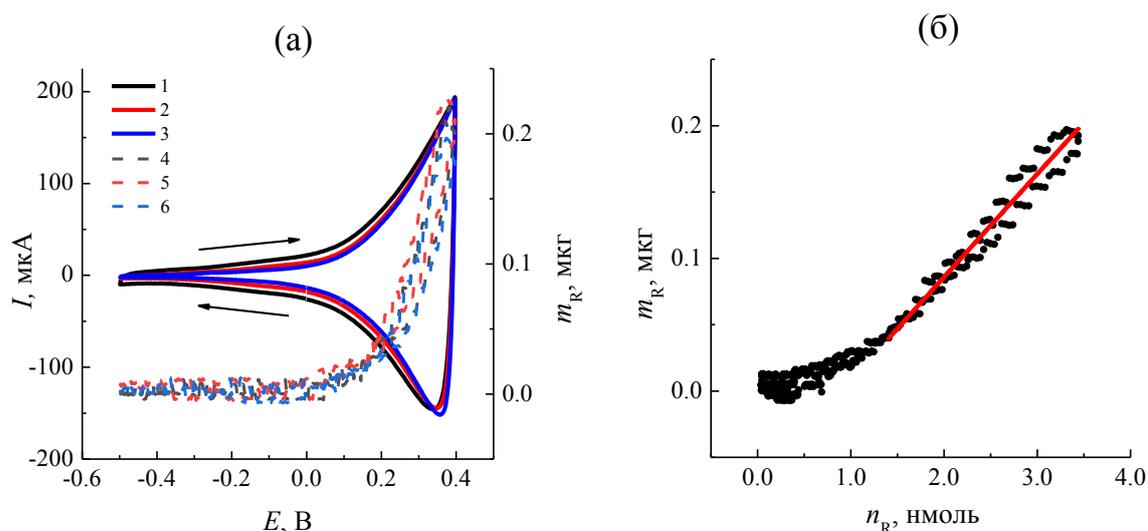


Рис. 3.40. (а) ЦВА (кривые 1, 2, 3) и отвечающие им изменения массы (кривые 4, 5, 6) покрытий в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Покрытия были получены (рис. 3.38а) из растворов мономера различной концентрации: 0.21 мМ (кривые 1 и 4), 0.42 мМ (кривые 2 и 5) и 0.63 мМ (кривые 3 и 6). (б) Отношение изменения массы  $m_R$  к количеству (моль) редокс-заряда  $n_R = Q_R/F$  на основе кривых 2 и 5 рис. 3.40а. Красная линия: линейная аппроксимация данной зависимости (наклон 78 г/моль).  $M(\text{PF}_6^-) = 145$  г/моль.

Рис. 3.40б показывает, что и изменение массы, и редокс-заряд покрытия возвращаются к своим исходным значениям в конце каждого цикла. Если цикл изменения потенциала повторяется несколько раз в одних и тех же пределах, между -0.6 В и 0.4 В, графики как для тока, так и для массы совпадают с графиками на рис. 3.40а.

Направление наблюдаемого изменения массы можно приписать компенсации изменяющегося положительного редокс-заряда полимера за счет обмена противоионами (анионами  $\text{PF}_6^-$ ) с раствором, в частности их включением в покрытие для заряжения полимера.

Подобно данным на рис. 3.39б, наклон линии аппроксимации на рис. 3.40б составляет 88, 73 и 78 г/моль для кривых 1, 2 и 3 на рис. 3.40а, что значительно меньше, чем молярная масса  $\text{PF}_6^-$  иона. Эти данные подтверждают вышеприведенную интерпретацию того, что ионный обмен в процессе редокс-заряжения / разряжения покрытия происходит в условиях фиксированного внутреннего объема между полимерными цепями из-за жесткой морфологии покрытия, так что введение иона в это пространство требует удаления того же объема растворителя из покрытия и наоборот.

Аналогичным образом были проведены исследования редокс-отклика покрытия в процессе многократного циклирования. Кроме того, диапазон потенциалов был

значительно расширен, от  $-1.5$  В до  $0.4$  В, таким образом покрывая нейтральные, отрицательно и положительно заряженные состояния полимерного покрытия. На рис. 3.41 представлены такие результаты для полипорфинового покрытия, соответствующего кривой 4 на рис. 3.38, при наложении 80 последовательных циклов.

Расширение диапазона потенциалов привело к немонотонному изменению массы покрытия, начиная с первых циклов (рис. 3.41б, в). Появление ветви, в которой масса увеличивается с увеличением отрицательного редокс-заряда, очевидно, свидетельствует о катионном типе ионного обмена покрытия с раствором в соответствии с отрицательным зарядением полимерной матрицы.

Как обычно, первый цикл серии имеет некоторые особенности по сравнению с последующими, например, масса покрытия уменьшается (немного) к концу цикла по сравнению с начальным значением, в то время как все последующие циклы демонстрируют тенденцию к увеличению массы (рис. 3.41б). Поэтому приведенный ниже анализ проводится для номеров циклов от 2 до 80.

Анализ данных для цикла 2 (линии 1 на рис. 3.41а, б или линии 1,2 на рис. 3.41д, е), показывает, что отрицательное зарядение полимерной матрицы и катионный обмен интенсивно протекают только после накладывания потенциала значением существенно ниже  $-1.0$  В, то есть в пределах «катодного предпика» тока, за которым следует основная катодная волна (расположенная в основном за пределами диапазона потенциалов циклирования, т.е. ниже  $-1.5$  В). После изменения направления развертки потенциала как отрицательный заряд матрицы, так и ее масса немного уменьшаются, но большая часть отрицательного заряда и массы остается внутри покрытия («захваченные катионные и электронные заряды»). Дальнейшая развертка потенциала в положительную сторону не приводит к заметным изменениям ни редокс-заряда, ни массы покрытий. Быстрое увеличение редокс-заряда и уменьшение массы происходит примерно от  $-0.2$  В, то есть в пределах «анодного предпика» и начала основной анодной волны (рис. 3.41а). Можно отметить сходство наклонов в областях быстрого увеличения и быстрого уменьшения как редокс-заряда, так и массы, см. кривые 1 на рис. 3.41д, е. После потери захваченного отрицательного заряда матрицы и вытеснения компенсирующих заряд катионов механизм процесса резко меняется на анионный (около  $0.3$  В), т.е. на увеличение массы за счет включения в покрытие анионов (рис. 3.41е) по мере накопления положительно заряженных мономерных фрагментов в полимерной матрице (рис. 3.41д).

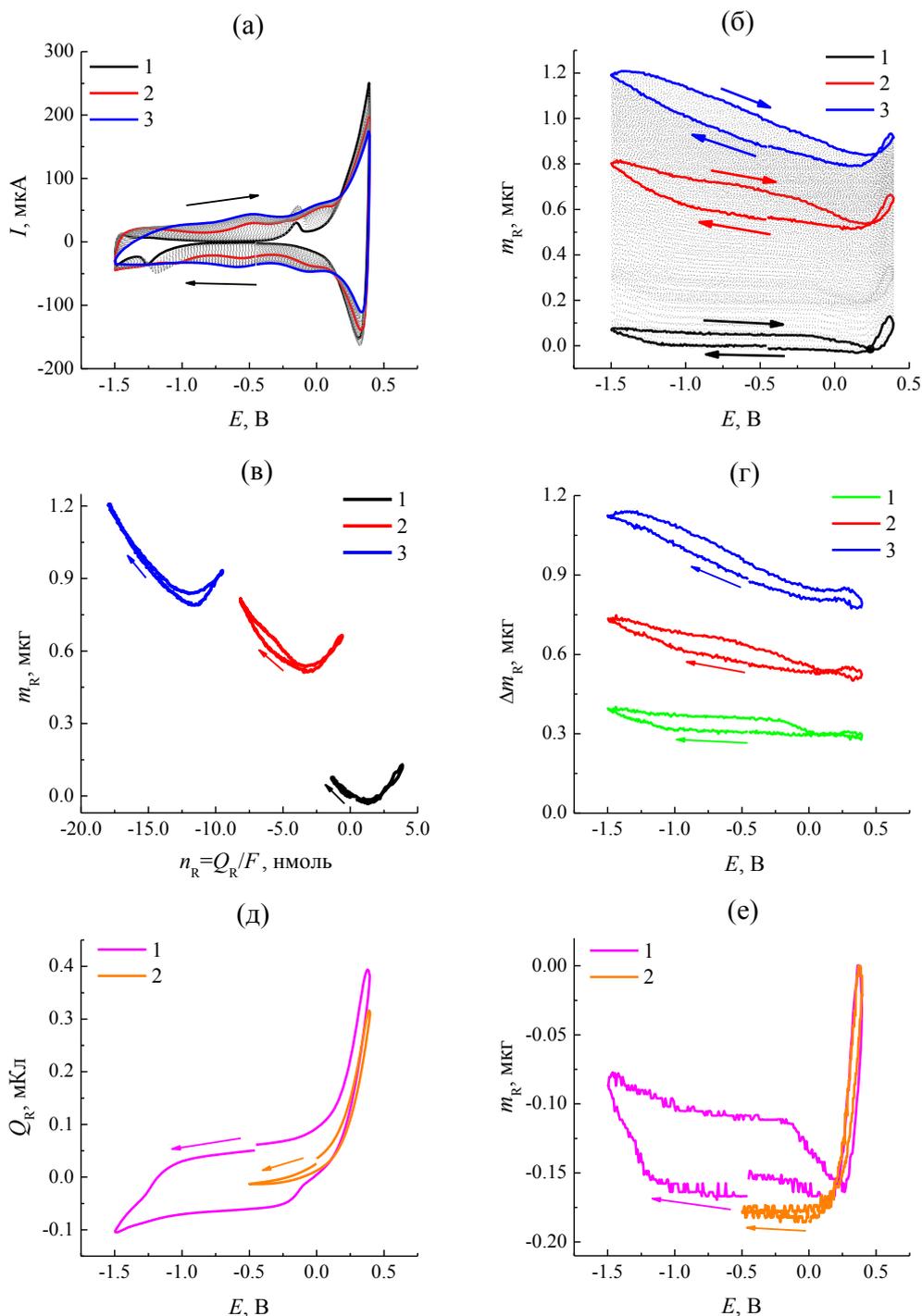


Рис. 3.41. (а,б,в) Изменение редокс-отклика покрытия рMgP-I (получение которого представлено кривой 4 на рис. 3.38а) в процессе 80 последовательных циклов в широком диапазоне потенциалов (между -1.5 В и 0.4 В) в ацетонитрильном растворе фонового электролита: (а) ЦВА; (б) данные пьезокварцевого микровзвешивания. Цикл 2 (кривая 1), цикл 40 (кривая 2), цикл 80 (кривая 3), промежуточные циклы показаны серыми кривыми. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с. (в) Отношение изменения массы покрытия  $m_R$  к редокс-заряду (в молях)  $n_R = Q_R/F$ , данные из рис. 3.41а, б для циклов 2, 40 и 80 (кривые 1, 2, 3). (г) Зависимость разности масс для цикла N и для второго цикла,  $\Delta m_R = (m_R)_N - (m_R)_2$ , как функция потенциала (основываясь на данных рис. 3.41б); N = 20 (кривая 1), 40 (кривая 2) или 80 (кривая 3). (д,е) Сравнение редокс-откликов для цикла 2 в широком (кривая 1) или узком (кривая 2) диапазонах потенциала: (д) зависимость заряда от потенциала и (е) зависимость изменения массы от потенциала, соответствующие кривым 1 на рис. 3.41а, б или кривым 2, 5 на рис. 3.40а, б.

После изменения направления развертки потенциала на отрицательное, уменьшение редокс-заряда полимера приводит сначала к удалению основной доли анионов, затем механизм снова меняется на катионный около 0.1 В, но (в отличие от развертки в сторону положительных потенциалов) их последующий вход в пределах дальнейшего изменения потенциала относительно невелик до диапазона ниже -1.2 В (в течение цикла 3), где снова происходит интенсивное редокс-заряжение катионного типа.

Таким образом, можно сделать вывод, что прямой процесс окисления полимерной матрицы (ее положительное заряджение), сопутствующий анионный обмен и соответствующий обратный процесс происходят в одном и том же диапазоне потенциалов, то есть почти без гистерезиса, и на это поведение существенно не влияет выбор отрицательного предела изменения потенциала (рис. 3.41д, е). Напротив, расширение диапазона потенциалов до достаточно больших отрицательных значений индуцирует процесс восстановления полимерной матрицы (ее отрицательное заряджение) и заряд-компенсирующее введение катионов, которое демонстрирует очень сильный гистерезис, то есть обратный процесс вытеснения большинства катионов и нейтрализация соответствующего редокс-заряда происходит в гораздо более положительном диапазоне потенциалов, сдвинутом примерно на 1.4 В.

Стоит отметить, что этот гистерезис наблюдается для зависимостей от потенциала (рис. 3.41д, е), тогда как он исчезает для отношения редокс-заряда и массы для одного и того же цикла 2, где прямой и обратный процессы дают практически одинаковые линии (линия 1 на рис. 3.41в). Последний результат показывает, что гистерезис на рис. 3.41д, е вызван неравновесными особенностями (такими как захват ионов), тогда как основной механизм процесса (катионный обмен из-за принципа электронейтральности) универсален для прямой и обратной стадий.

К концу второго цикла редокс-заряд возвращается к своему начальному значению (рис. 3.41д), в то время как масса заметно превышает свое начальное значение (рис. 3.41е). Последнее означает, что после циклирования внутри покрытия накапливается нейтральный компонент: либо нейтральный электролит, либо молекулы растворителя, либо и то, и другое.

Стоит отметить, что эти дисбалансы заряда и массы в конце цикла намного меньше, чем дисбалансы между значениями при одном и том же потенциале для положительного и отрицательного направлений развертки потенциала, см. циклы 2, 40 и 80 (рис. 3.41б, д, е). Более того, как и в цикле 2, на зависимостях «масса-заряд» для всех циклов почти нет гистерезиса, то есть нет разницы между их ветвями заряджения и разряджения (например, кривые 2 и 3 на рис. 3.41в).

Как можно видеть на рис. 3.41е, второй цикл заканчивается положительным дисбалансом массы. На рис. 3.41в показано, что этот эффект продолжается в последовательности циклов от 2 до 80, т.е. масса покрытия увеличивается медленно, но стабильно во всем диапазоне потенциалов в зависимости от номера цикла. Параллельно происходит постепенное изменение редокс-отклика, при котором наблюдается постепенное увеличение тока в диапазоне потенциалов, где ранее наблюдалась область неэлектроактивности, т.е. область изолирующего состояния полимера (линия 1 на рис. 3.41а), его интенсивность увеличивается в процессе циклирования. В результате диапазон изменения редокс-заряда расширяется от примерно 5 нмоль для цикла 2 до примерно 9 нмоль для цикла 80, в основном из-за его катионной/катодной ветви, в то время как ширина его анионного/анодного диапазона потенциалов остается почти постоянной. Это означает, что увеличение интенсивности тока во всем диапазоне отрицательных потенциалов связано с катионным обменом покрытия с раствором и, следовательно, с отрицательным зарядением полимерной матрицы.

Кроме того, можно также отметить (рис. 3.41в) сдвиг всего графика «масса-заряд» в сторону более отрицательных зарядов в этой серии циклов. Поскольку образование дополнительных ковалентных связей между соседними мономерными звеньями внутри полимера (переход от полимера типа I, рMgP-I, к полимеру типа II, рMgP-II) сопровождается пропуском большого анодного заряда [5], этот процесс образования экстраковалентных связей практически не происходит в условиях настоящего эксперимента с многократным циклированием. Представляется более вероятным, что прохождение каждого из этих многочисленных циклов сопровождалось небольшим дисбалансом зарядов ионного обмена, приводящим к постепенному накоплению избыточного нейтрального электролита внутри покрытия [205–207]. Присутствие катионов внутри покрытия сдвигает начальный потенциал отрицательного зарядения полимера из диапазона высоких отрицательных потенциалов в диапазон положительных, см. зависимости «масса-потенциал» для циклов 40 и особенно 80 (рис. 3.41б).

Рис. 3.41д, е также позволяет сравнить эти результаты для цикла 2 в очень широком диапазоне потенциалов (линии 1) с результатами для развертки потенциала в узком диапазоне, от -0.5 В до 0.4 В (линии 2), для покрытия, соответствующего кривой 2 на рис. 3.38 и 3.40а. Видно сходство зависимостей «заряд-потенциал» и «масса-потенциал» для линий 1 и 2 на рис. 3.41д, е в области анионного механизма. Для более отрицательных потенциалов (около 0 В) линии 1 отклоняются в сторону более отрицательных редокс-зарядов и более положительных значений массы, очевидно, из-за начала катионного обмена до полного вытеснения анионов из покрытия. Таким образом,

можно сделать вывод, что дисбаланс масс в конце цикла 2 (и, как ожидается, последующих циклов) напрямую связан с прогрессирующим накоплением нейтрального электролита.

Другой способ взглянуть на изменение массы в ходе многоциклового эксперимента представлен на рис. 3.41г, где отклик второго цикла (рис. 3.41б) вычитается из каждого отклика для циклов 20, 40 и 80. Представленные данные позволяют сделать следующие выводы:

- быстрое изменение массы в пределах анодной/анионной ветви кривых на рис. 3.41б исчезает для кривых на рис. 3.41г. Это означает, что процесс положительного заряжения полимерной матрицы не изменяется в ходе эволюции редокс-отклика при многократном циклировании, т.е. изменение редокс-отклика, наблюдаемое на рис. 3.41б, происходит исключительно из-за катодного/катионного процесса;

- кривая для цикла 20 на рис. 3.41г (в сочетании с кривой для цикла 2 на рис. 3.41б) показывает, что в пределах данной серии циклов от 2 до 20 как вхождение катионов (и, следовательно, отрицательное зарядение полимера), так и выход катионов (и разряжение полимерной матрицы) происходят в тех же диапазонах потенциалов (ниже -1.0 В и около 0 В соответственно), что и для цикла 2, в то время как амплитуда этого процесса прогрессивно увеличивается с увеличением номера цикла;

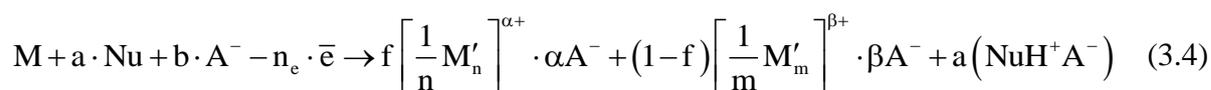
- сравнение кривых для циклов 20, 40 и 80 на рис. 3.41г выявляет новую тенденцию: постепенное увеличение как входа, так и выхода катионов во всем диапазоне потенциалов в пределах предыдущего «интервала гистерезиса», то есть от -1.5 В до примерно 0 В, сопровождается увеличением максимального отрицательного редокс-заряда и, следовательно, максимального количества обменных катионов, см. рис. 3.41б, в. Это увеличение катионного обмена отражается в увеличенных (как анодных, так и катодных) токах, наблюдаемых во всем диапазоне потенциалов на рис. 3.41а для циклов 40 и особенно 80, это подразумевает, что полимер обладает достаточной электронной проводимостью, чтобы обеспечить редокс-зарядку всего покрытия;

- сравнение кривых для циклов 20, 40 и 80 на рис. 3.41г показывает, что разница откликов (параллельных откликам на рис. 3.41б) монотонно увеличивается с увеличением номера цикла. В то же время, скорость эволюции редокс-отклика (увеличение амплитуды катодного/катионного процесса за цикл), очевидно, уменьшается с увеличением номера цикла: разница в отклике между циклами 2 и 20 больше, чем между 20 и 40, тот же эффект еще сильнее, если сравнивать различия между 2 и 40 и между 40 и 80. Эта особенность может быть связана с необходимостью набухания покрытия для размещения

поступающих катионов (и, вероятно, растворителя), в то время как максимальная степень набухания должна быть ограничена морфологией полимерной матрицы.

*Методология определения параметров процессов электрополимеризации и редокс-отклика для электроактивного полимерного покрытия*

Рассмотрим мономер  $M$ , в молекуле которого неявно предполагается наличие нескольких атомов водорода в периферийных положениях. Брутто-реакция электрополимеризации этого мономера в растворе, содержащем анион фонового электролита  $A^-$  и нуклеофильный компонент  $Nu$ , выполняющий роль акцептора протонов, в расчете на одну молекулу мономера может быть записана в следующем виде:



Уравнение реакции (3.4) учитывает, что перенос *в среднем*  $n_e$  электронов от одной молекулы мономера во внешнюю цепь (с пропуском через нее суммарного заряда  $Q_{tot}$ ) приводит к образованию полимерного продукта двух типов: покрытия на поверхности электрода, имеющего мономерные звенья с составом  $\left[ \frac{1}{n} M'_n \right]^{\alpha+} \cdot \alpha A^-$ , и некоторого количества растворимых олигомерных молекул/ионов, либо полимерных глобул с составом  $\left[ \frac{1}{m} M'_m \right]^{\beta+} \cdot \beta A^-$ , которые утратили контакт с электродом и являются в этом смысле побочным продуктом. Макромолекулам, образующим покрытие и побочный продукт в растворе, соответствуют степени полимеризации  $n$  и  $m$ . Соотношение между количеством мономера, израсходованным на формирование целевого и побочного продуктов, отражается коэффициентом  $f \leq 1$ , определяемым как отношение числа мономерных единиц, включенных в покрытие на поверхности электрода  $N_F$ , к общему количеству окисленных молекул мономера,  $N_{tot}$ :

$$N_F = f \cdot N_{tot} \quad (3.5)$$

Стехиометрические коэффициенты  $a$  и  $b$  определяют количества участвующих в окислительной полимеризации акцепторов протонов и анионов фонового электролита в расчете на одну молекулу мономера. При проведении процесса (3.4) в потенциостатических условиях формирующиеся макромолекулы и олигомеры приобретают от электрода дополнительный заряд (переходя в частично окисленное состояние), что автоматически приводит к его компенсации зарядом противоионов  $A^-$ . Для мономерных звеньев внутри покрытия на поверхности электрода его величина ( $\alpha$ ) отвечает равновесному редокс-заряду при потенциале полимеризации. В то же время для побочных (олигомерных и полимерных) продуктов этот заряд мономерной единицы ( $\beta$ ) в

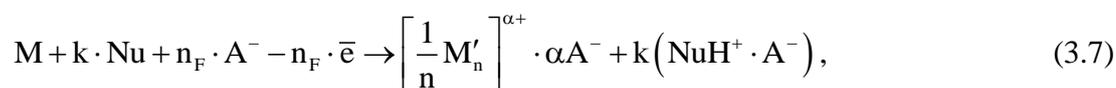
общем случае зависит от величины наложенного потенциала, наличия электрического контакта с электродом, присутствия деполяризатора в растворе и свойств самого полимера, т.е. может отличаться от  $\alpha$ .

Метод *in situ* спектрофотометрического анализа состава электролита (см. раздел 3.2.1) позволяет определять в любой момент времени процесса электроосаждения (см. схему на рис. 3.1 раздела 3.1.1) как число окисленных молекул мономера  $N_{tot}$ , так и пропущенный заряд  $Q_{tot}$ , которые согласно уравнению (3.4) связаны соотношением:

$$Q_{tot} = n_e F N_{tot}, \quad (3.6)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея.

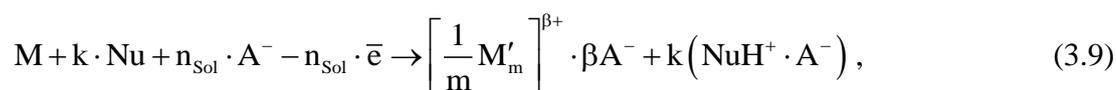
Часть пропущенного заряда  $Q_{tot}$ , израсходованную на образование полимерного покрытия, обозначим  $Q_F$ . Она связана с количеством связей  $k$ , которые мономерное звено образует с соседними в составе полимерного покрытия, уравнением:



где  $n_F = k + \alpha$  – количество электронов, принимающих участие в реакции образования полимера и его последующем зарядении в расчете на одно мономерное звено в составе покрытия на поверхности электрода. Таким образом, для превращения  $N_F$  молекул мономера в полимерное покрытие будет затрачен заряд:

$$Q_F = n_F \cdot F \cdot N_F \quad (3.8)$$

Аналогично, для не включенных в покрытие мономерных звеньев (оставшихся в растворе в составе растворимых олигомеров и полимерных глобул), на образование которых израсходован заряд  $Q_{Sol}$ , можно записать:



где  $n_{Sol} = k + \beta$ .

Рассматривая брутто процесс (3.4) как сумму реакций (3.7) и (3.9) со вкладками  $f$  и  $1-f$  соответственно, получим следующую связь между введенной величиной  $k$  и количеством электронов, расходуемых на единицу мономера при его окислении:

$$n_e = f(k + \alpha) + (1-f)(k + \beta) \quad (3.10)$$

При этом из выполнения зарядового и материального баланса следует, что  $a = k$  и  $b = n_e$ .

С учетом принятых допущений и обозначений для практически важной величины – интегрального выхода по току процесса образования полимера на поверхности электрода, – получим следующее выражение:

$$f_c = \frac{Q_F}{Q_{tot}} = \frac{N_F(k+\alpha)F}{Q_{tot}} = \frac{f(k+\alpha)}{f(k+\alpha)+(1-f)(k+\beta)}. \quad (3.11)$$

При этом масса полимера  $m_F$ , сформировавшего при потенциале полимеризации на поверхности электрода покрытие из  $N_F$  мономерных звеньев состава  $\left[\frac{1}{n}M'_n\right]^{\alpha+} \cdot \alpha A^-$ , будет определяться соотношением:

$$m_F = N_F(M_0 - kM_H + \alpha M_A + x_0 M_{AN}), \quad (3.12)$$

где  $M_0$ ,  $M_H$  и  $M_{AN}$  – молярные массы мономера, атома водорода и молекулы растворителя (АН) соответственно. При составлении (3.12) предполагается, что положительный заряд мономерных звеньев полимера ( $\alpha$ ) компенсируется полностью зарядом входящих внутрь покрытия противоионов (анионов  $A^-$ ). Также учтено, что в свежесформированное покрытие может включаться растворитель ( $x_0$  молекул растворителя на одно мономерное звено при потенциале полимеризации).

После того, как процесс образования покрытия на поверхности электрода закончен (прекращено пропускание тока через ячейку), сформированное на электроде заряженное покрытие может быть разряжено путем пропускания заряда  $Q_R$ , характеризующего изменение редокс-заряда полимерной цепи от его величины при потенциале электрополимеризации до нуля при ее нейтральном (незаряженном) состоянии. Связь редокс-заряда  $Q_R$  со степенью заряжения полимерной цепи  $\alpha$  при потенциале полимеризации может быть найдена на основе уравнения процесса разряда покрытия:



где предполагается, что сохранение электронейтральности обеспечивается только потоком анионов из покрытия в объем электролита.

Будем считать, что перенос каждого аниона между покрытием и раствором сопровождается параллельным переносом  $x$  молекул растворителя. Тогда уменьшение редокс-заряда покрытия (на  $Q_R$ ) и его массы (на  $m_R$ ) описывается уравнениями:

$$Q_R = N_F \alpha F \quad (3.14)$$

$$m_R = \alpha N_F (M_A + x M_{AN}) \quad (3.15)$$

Стоит отметить, что, если перенос растворителя происходит в ту же сторону, что и противоионов (т.е. из покрытия в раствор для процесса (3.13), например, из-за наличия у иона  $A^-$  сольватной оболочки внутри покрытия), то величина  $x$  будет положительной. Напротив, если ионы  $A^-$  и растворитель обмениваются в противоположных направлениях (т.е. растворитель входит в покрытие для процесса (3.13), например, из-за необходимости

заполнить пустоты внутри жесткой полимерной матрицы, образующиеся при выходе оттуда анионов), то  $x < 0$ .

При проведении экспериментов по электроосаждению полимерного покрытия и изменению его редокс-заряда, комбинируя метод электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания и спектроскопический анализ убыли мономера в растворе, могут быть измерены следующие введенные выше величины:  $Q_{tot}$ ,  $N_{tot}$ ,  $n_e = Q_{tot} / F N_{tot}$ ,  $m_F$ , а также  $Q_R$  и  $m_R$ . С использованием результатов их измерений можно провести вычисление величин основных параметров указанных процессов: количества связей мономерного звена с соседними ( $k$ ), доли окисленных молекул мономера, включенных в полимерное покрытие на поверхности электрода ( $f$ ), выхода по току процесса полимеризации ( $f_c$ ), степени заряжения звеньев полимера внутри покрытия на поверхности электрода в ходе электрополимеризационного процесса ( $\alpha$ ), а также направление переноса растворителя во время изменения редокс-заряда покрытия и его стехиометрию по отношению к переносу противоионов (знак и величина  $x$ ). Расчет данных параметров может быть проведен следующим образом.

Количество мономерных звеньев  $N_F$ , образовавших покрытие на поверхности электрода, может быть извлечено из микрогравиметрических данных, снятых в ходе получения и последующего разряжения полимерного покрытия, с использованием уравнений (3.12) и (3.15):

$$N_F = \frac{m_F - m_R}{M_M - k \cdot M_H + (x_0 - \alpha x) M_{AN}} \quad (3.16)$$

Учитывая связь  $N_F$  с величиной  $Q_{tot}$  (3.11) и  $Q_R$  (3.14), а также используя приближение  $M_0 - k \cdot M_H \approx M_0$ , получим следующие соотношения:

$$\alpha = \frac{Q_R (M_0 + (x_0 - \alpha x) M_{AN})}{(m_F - m_R) F}, \quad (3.17)$$

$$f_c = \frac{(m_F - m_R)(k + \alpha) F}{(M_0 + (x_0 - \alpha x) M_{AN}) Q_{tot}}, \quad (3.18)$$

$$k = n_e - \alpha f - (1 - f) \beta, \quad (3.19)$$

$$f = \frac{f_c (k + \beta)}{k + \alpha + f_c (\beta - \alpha)}. \quad (3.20)$$

Входящая в (3.16) - (3.18) величина  $x$  рассчитывается на основании отношения  $m_R/Q_R$ , экспериментально определяемого из анализа пьезокварцевого микровзвешивания разряжения покрытия. Из (3.14) и (3.15) следует, что:

$$x = \frac{F m_R / Q_R - M_A}{M_{AN}}. \quad (3.21)$$

Без проведения дополнительных экспериментальных оценок входящих в (3.17) – (3.20) величин  $x_0$  и  $\beta$ , применение полученных соотношений для практических расчетов невозможно. Однако для мономеров без объемных боковых заместителей, подвергаемых полимеризации в мягких условиях (т.е. в ситуации, благоприятствующей образованию плотной упаковки формирующихся макромолекул в глобулы, а глобул в покрытие) с достаточной точностью можно считать количество включенного в покрытие (в конце процесса его осаждения) растворителя пренебрежимо малым ( $x_0 \approx 0$ ). Это допущение позволяет рассчитать степень заряжения  $\alpha$  и выход по току  $f_C$ , пользуясь упрощенными формулами:

$$\alpha = \frac{Q_R M_0}{(m_F - m_R)F + Q_R x M_{AN}}, \quad f_C = \frac{(m_F - m_R)(k + \alpha)F}{(M_0 - \alpha x M_{AN})Q_{tot}}. \quad (3.22)$$

Выражения (3.19) и (3.20) содержат не поддающуюся прямому измерению в эксперименте с микровзвешиванием степень заряжения олигомерных и полимерных молекул, утративших контакт с электродом. Однако поскольку можно ожидать, что  $\beta$  лежит в пределах  $0 \leq \beta \leq \alpha$ , оценки величины  $k$  сверху и снизу легко получить, полагая  $\beta=0$  и  $\beta = \alpha$  соответственно:

$$k_{max} = n_e \left( 1 - \frac{Q_R}{Q_{tot}} \right), \quad f_C = \frac{F(m_F - m_R)}{(M_0 - \alpha x M_{AN})Q_{tot}} (\alpha + k_{max}), \quad f = \frac{k_{max} f_C}{\alpha(k_{max} - f_C) + k_{max}}; \quad (3.23)$$

$$k_{min} = n_e - \alpha, \quad f_C = f = \frac{(m_F - m_R)n_e F}{(M_0 - \alpha x M_{AN})Q_{tot}}.$$

#### *Обработка экспериментальных данных*

Из зависимостей, представленных на рис. 3.38 и рис. 3.39, были получены значения для  $m_F$ ,  $m_R$ ,  $Q_R$ , позволившие рассчитать  $x$ ,  $\alpha$ ,  $f_C$ ,  $f$ ,  $k_{min}$  и  $k_{max}$  по выражениям (3.21) – (3.23), результаты обработки измерений представлены в таблицах 3.4 и 3.5. Входящая в соотношения величина  $n_e$  была получена из данных спектроэлектрохимических измерений в электролитах того же состава [7].

Таблица 3.4. Результаты измерений процесса электрополимеризации MgP в растворах мономера разной концентрации при пропуске различного заряда осаждения.

$C_{MgP}$ , мМ	$n_e$	$Q_{tot}$ , мКл	$Q_R$ , мКл	$m_F$ , мкг	$m_R$ , мкг	$F m_R / Q_R$ , г/моль
0.21	2.43	5.0	0.35	5.9	0.24	78
0.39	2.47	6.0	0.24	9.2	0.13	72
	2.47	20.0	0.78	27.0	0.54	78
0.42	2.48	5.0	0.27	6.4	0.17	74
0.63	2.53	5.0	0.24	6.3	0.16	76

Таблица 3.5. Расчетные величины процесса электрополимеризации MgP в растворах мономера разной концентрации для различных значений заряда осаждения и редокс-отклика полимерного покрытия pMgP-I.

C <sub>MgP</sub> , мМ	Q <sub>tot</sub> , мКл	x	α	β = 0			β = α		
				f <sub>c</sub>	f	k <sub>max</sub>	f <sub>c</sub>	f	k <sub>min</sub>
0.21	5.0	-1.6	0.22	0.78	0.68	2.30	0.76	0.76	2.20
0.39	6.0	-1.8	0.09	1.0	0.95	2.40	1.0	1.0	2.40
	20.0	-1.6	0.10	0.93	0.88	2.37	0.93	0.93	2.36
0.42	5.0	-1.7	0.15	0.87	0.80	2.34	0.87	0.87	2.33
0.63	5.0	-1.7	0.14	0.88	0.81	2.41	0.88	0.88	2.39

Результаты в таблице 3.5 показывают, что неопределенность в значении степени заряжения для мономерных звеньев вне покрытия, β, не оказывает заметного влияния на значения основных параметров системы: k, x, f<sub>c</sub>, f и α. Выход по току процесса электрополимеризации очень высок: около 90 % и даже выше. Средняя степень заряжения мономерных звеньев полимера при потенциале полимеризации 0.35 В составляет примерно от 0.1 до 0.2, то есть от 0.025 до 0.05 на пиррольную группу внутри порфинового макроцикла. Эти значения намного ниже, чем для мономерного звена полипиррольных покрытий (также в АН): 0.25 и даже выше [185]. Низкая степень окисления полипорфина магния типа I, pMgP-I, является следствием нескольких факторов:

- полностью сопряженный характер порфинового макроцикла, включающего 4 пиррольных цикла, приводит к гораздо более низкому потенциалу окисления мономера (и, следовательно, полимеризации) по сравнению с пирролом;
- эта же особенность макроцикла также приводит к практически одинаковым потенциалам окисления мономера MgP и его полимера pMgP-I, в то время как для пиррола и полипиррола они различаются более чем на 1 В;
- из-за координированных катионов магния потенциалы окисления MgP и pMgP-I особенно низки;
- необходимость проводить осаждение покрытия при минимально возможном потенциале 0.35 В, поскольку даже немного более положительные потенциалы (более 0.4 В) вызывают процесс необратимого окисления pMgP-I с образованием дополнительных ковалентных связей между соседними мономерными звеньями в β-положениях макроцикла, образуя полипорфин магния типа II, pMgP-II [5].

Значения параметра k в таблице 3.5 (от 2.2 до 2.4), который характеризует количество валентных связей (предположительно в мезо-мезо-положениях) между

мономерным звеном и его соседями, свидетельствуют в пользу структуры цепи полимерной матрицы с относительно редкими связями между соседними цепями: в среднем от 2 до 4 таких связей на 10 мономерных звеньев.

Таким образом, значения некоторых ключевых параметров процедуры осаждения полипорфина магния типа I, рMgP-I, и его электроактивных свойств были оценены на основе комбинации экспериментальных данных, полученных *in situ* методами спектроскопии электрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, а именно: выход по току полимерного покрытия, осажденного на поверхности электрода (не менее 90 %); среднее количество ковалентных связей, которые мономерное звено внутри покрытия образует со своими соседями (от 2.2 до 2.4, что предполагает структуру цепи полимера со связями между цепями); средняя степень окисления (заряжения) мономерных звеньев внутри покрытия (от 0.1 до 0.2) при потенциале полимеризации. Были обнаружены две различные области потенциалов, в которых механизмы компенсации заряда полимера различны: анионный обмен с раствором, компенсирующий изменение положительного электронного заряжения полимерной матрицы (для потенциалов более 0.2 В), и катионный обмен для более отрицательных потенциалов, компенсирующий изменение отрицательного электронного заряжения матрицы. Анионный обмен сопровождается переносом растворителя (от 1.6 до 1.8 молекул АН на анион  $\text{PF}_6^-$ ) в противоположном направлении. Обработка покрытия рMgP-I путем многократного циклирования в широком диапазоне потенциалов (который включает область отрицательного заряжения полимерной матрицы) приводит к медленному, но устойчивому (цикл за циклом) накоплению нейтрального электролита внутри покрытия с увеличением области обмена катионами в широком диапазоне потенциалов (до 0.1 В) и постепенное увеличение обменного катионного заряда, в то время как поведение анионного обмена существенно не меняется.

### 3.3. Выводы

1. Использование АН в качестве растворителя электрополимеризационной среды позволяет получить покрытия рMgP-I со стабильным редокс-откликом в совокупности с высокими значениями эффективности процесса электрополимеризации. Тогда как использование в этом качестве ДХМ и ДМСО приводит к получению относительно тонких покрытий, причем осажденные в ДМСО покрытия существенно отличаются редокс-откликом, т.е. имеют другую молекулярную структуру. ТГФ также не подходит для электрополимеризации MgP, из его растворов электроосаждаются электроактивные покрытия, эффективность полимеризации которых даже выше, чем для ацетонитрильных растворов, но данные покрытия характеризуются существенно худшей

воспроизводимостью формы и интенсивности редокс-отклика по сравнению с полученными в АН.

2. Акцептор протонов лутидин увеличивает эффективность полимеризации MgP в ацетонитрильном растворе фонового электролита благодаря ускорению стадий депротонирования. Добавка лутидина в количестве 3-х эквивалентов по отношению к мономеру MgP более чем вдвое увеличивает выход по току процесса электрополимеризации и в 4 раза ускоряет его, не изменяя при этом свойства получаемых покрытий, непосредственно связанные с молекулярной структурой электроактивного полимера.

3. Наиболее медленной стадией цепи превращений, индуцируемой окислением MgP, является депротонирование димерного  $\sigma$ -комплекса  $(MgP)_2^{2+}$ , что было определено из соотношения протонированных и депротонированных промежуточных продуктов электрополимеризации MgP при помощи ВДЭК.

4. Предложена методология нахождения параметров электроосаждения сопряженных полимеров на основе комбинации данных спектроскопии электрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания. На ее основе определены основные параметры электрополимеризации MgP: выход по току полимерного покрытия, осажденного на поверхности электрода (около 90 %); среднее количество ковалентных связей, которые мономерное звено внутри покрытия образует со своими соседями (от 2.2 до 2.4, что предполагает структуру цепи полимера со связями между цепями); средняя степень окисления (заряжения) мономерных звеньев внутри покрытия (от 0.1 до 0.2) при потенциале полимеризации. Были обнаружены две различные области потенциалов, в которых механизмы компенсации заряда полимера различны: анионный обмен с раствором, компенсирующий изменение положительного электронного заряжения полимерной матрицы (для потенциалов более 0.2 В), и катионный обмен для более отрицательных потенциалов, компенсирующий изменение отрицательного электронного заряжения матрицы. Анионный обмен сопровождается переносом растворителя (от 1.6 до 1.8 молекул ацетонитрила на анион  $PF_6^-$ ) в противоположном направлении.

## Глава 4. Постмодификация пленок полипорфина магния

### 4.1. Замена иона Mg(II) в полипорфине магния методом ионного обмена

#### 4.1.1. Деметаллирование мономерных звеньев порфина магния в составе полимерного покрытия для получения безметаллического полипорфина рН<sub>2</sub>P

При электроокислении мономеров H<sub>2</sub>P, CoP, FeP образуются полимеры с мезо-β-связыванием мономерных звеньев, как это показано на примере образования соответствующих димеров в работе [208]. Исходные порфины разных металлов имеют различные потенциалы первой волны окисления в зависимости от связанного иона металла, что требует варьирования условий получения соответствующих полимеров и приводит к образованию существенно отличных по свойствам, а значит и структуре, полимерных покрытий.

При этом получение полипорфинов с одинаковой структурой макроцепей, содержащих различные центральные атомы, возможно при помощи обработки электрополимеризованного слоя полипорфина магния путем его реметаллирования с последующим окислением при выдерживании в фоновом электролите при высоком значении электродного потенциала. В этом случае общая последовательность получения полиметаллопорфинов типа I и типа II (рис. 4.1) будет включать в себя следующие стадии: электрополимеризация MgP до покрытия типа I (1), деметаллирование (2), введение центрального иона (3) и электроокисление до типа II (4).

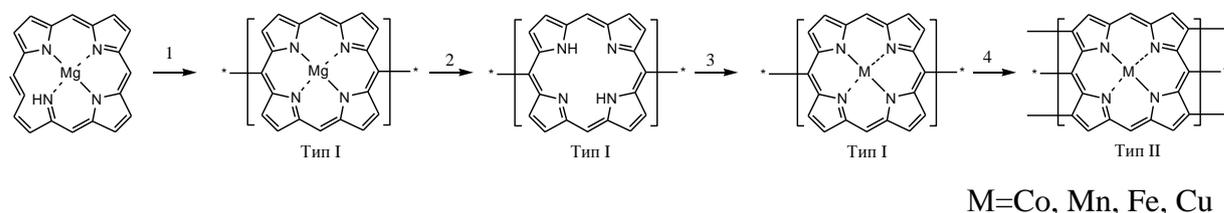


Рис. 4.1. Схема получения полиметаллопорфиновых покрытий.

Деметаллирование осуществляли препаративной обработкой электроосажденного на поверхности электрода покрытия рMgP-I раствором трифторуксусной кислоты (ТФУК) в АН с объемным соотношением 1:50 в течение 10 минут. На рис. 4.2 приведены редокс-отклики покрытий рMgP-I и рН<sub>2</sub>P-I в ацетонитрильном растворе фонового электролита.

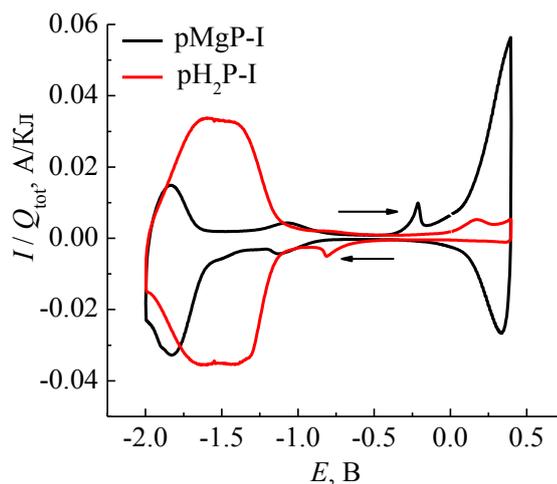


Рис. 4.2. ЦВА покрытий pMgP-I и pH<sub>2</sub>P-I на компактном платиновом дисковом электроде в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

В исследованном диапазоне потенциалов (рис. 4.2) pMgP-I демонстрирует области электроактивности, связанные с отрицательным (около -1.75 В, *n*-допинг) и положительным (около 0.25 В, *p*-допинг) зарядением мономерных звеньев MgP в составе покрытия до анион-радикала и катион-радикала соответственно. После обработки раствором ТФУК то же покрытие демонстрирует сдвиг потенциалов отрицательного (на 0.25 – 0.30 В) и положительного заряжения в анодную сторону, что качественно и количественно коррелирует с электроактивностью мономерных безметаллических порфинов по сравнению с их магниевыми комплексами, а также коррелирует с потенциалами первого восстановительного редокс-перехода ( $E_{\text{red},1}$ ) мономерных замещенных порфиринов MgТФП и H<sub>2</sub>ТФП (ТФП – тетрафенилпорфирин) в апротонных растворителях [198, 209]. ЦВА последних обнаруживают ту же тенденцию, что и исследуемые покрытия на рис. 4.2, т.е.  $E_{\text{red},1}(\text{MgTPP}) < E_{\text{red},1}(\text{H}_2\text{TPP})$ . В результате этого сдвига в диапазон исследованных потенциалов попадает вся область *n*-допинга pH<sub>2</sub>P-I, область *p*-допинга, наоборот, выходит за анодный предел развертки потенциала, при превышении которого происходит необратимое изменение структуры полимера с его переходом в тип II. Также на рис. 4.2 наблюдается сохранение общей интенсивности редокс-отклика pH<sub>2</sub>P-I и сбалансированность зарядов заряжения-разряжения полимерного слоя, что свидетельствует о сохранении целостности покрытия и его электрического контакта с поверхностью электрода.

В дополнение к представленным редокс-откликам pMgP-I и pH<sub>2</sub>P-I была проведена характеристика этих соединений методом спектроскопии в видимой и УФ области, а также методом ИК-спектроскопии. Оптические спектры незамещенных порфинов MgP и

H<sub>2</sub>P (рис. 4.3а) были получены для растворов мономеров в АН и ДХМ соответственно, при этом H<sub>2</sub>P растворяли в ДХМ из-за его крайне низкой растворимости в АН.

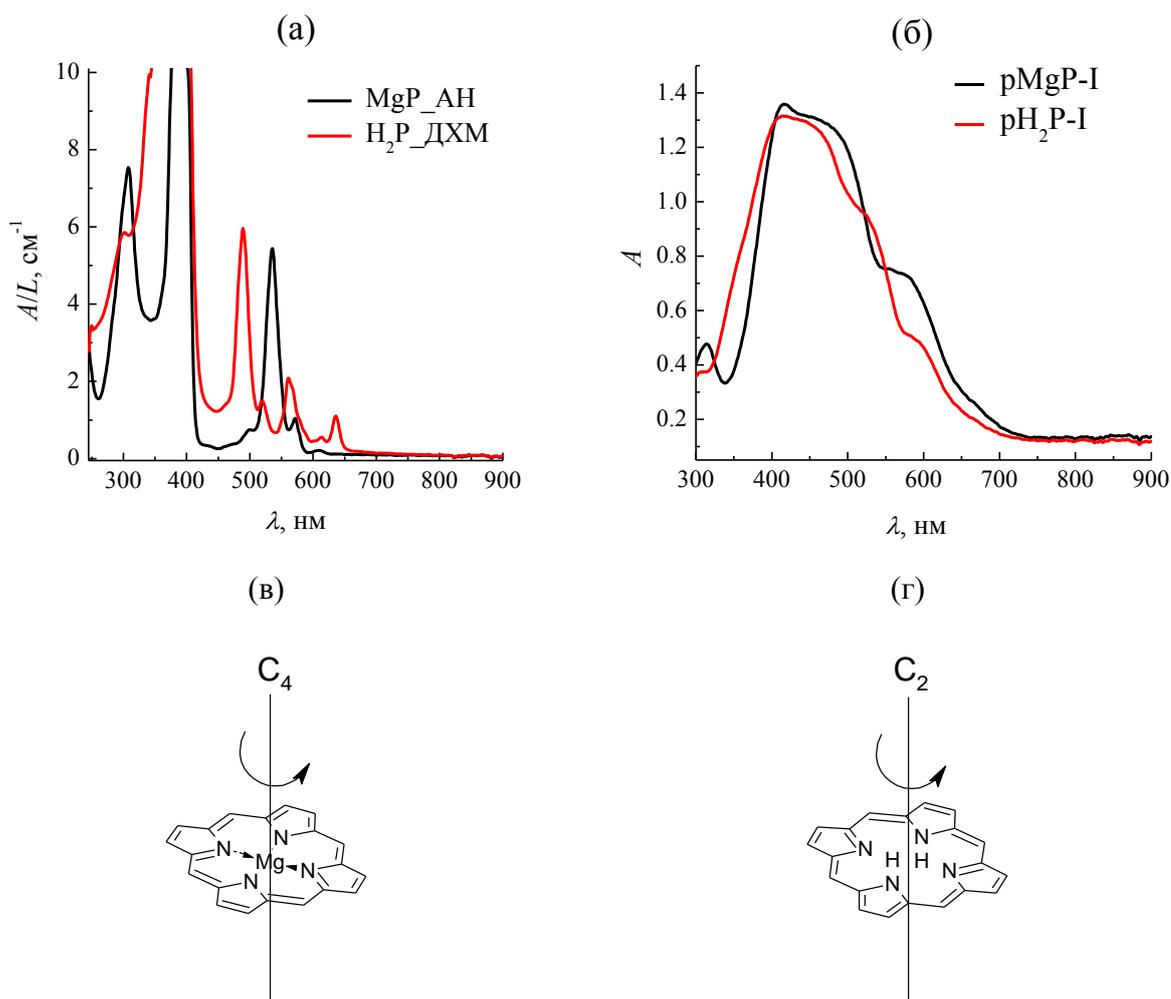


Рис. 4.3. (а, б) Спектры поглощения в оптическом и УФ диапазонах растворов мономеров MgP и H<sub>2</sub>P в АН и ДХМ соответственно (а), а также покрытий pMgP-I и pH<sub>2</sub>P-I на поверхности ИТО-электрода в АН (б). (в, г) Схематичное изображение молекул MgP (в) и H<sub>2</sub>P (г).

Спектры, представленные на рис. 4.3а, имеют стандартный для порфиринов набор полос поглощения: наиболее интенсивная полоса Soret в области 350 – 400 нм и Q-полосы, наиболее интенсивная из которых для всех соединений лежит в интервале 480 – 540 нм. Переход от порфина магния MgP к безметаллическому порфину H<sub>2</sub>P приводит к сильному уширению полосы Soret, а также увеличению числа Q-полос. Деметаллирование pMgP-I с переходом к pH<sub>2</sub>P-I отражается на спектре увеличением количества «ступеней» и перераспределением их интенсивности. Это объясняется, по всей видимости, понижением симметрии мономерного звена H<sub>2</sub>P (с осью симметрии второго порядка, C<sub>2</sub>) по сравнению с MgP (с осью симметрии четвертого порядка, C<sub>4</sub>) (рис. 4.3в, г), приводящим к увеличению числа различных уровней электронной энергии и, соответственно, числа Q-полос, регистрируемых на спектрах.

Выводы, сделанные относительно удаления магния из рMgP-I на основании смещения пиков на вольтамперограммах и по изменению спектров поглощения, подтверждены также данными ИК-спектроскопии (рис. 4.4).

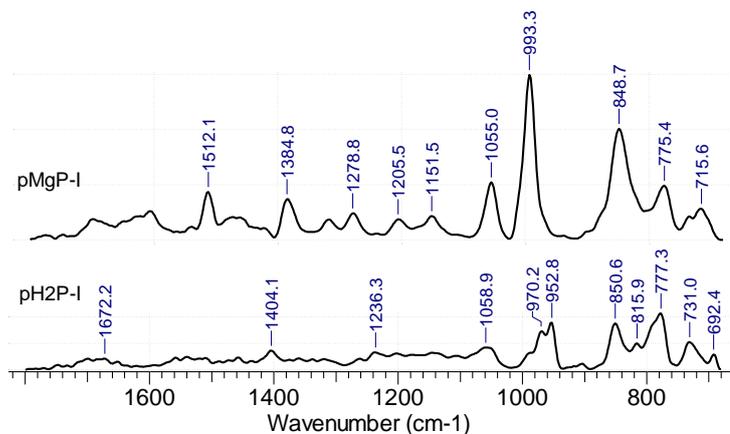


Рис. 4.4. Участки ИК-спектров полипорфинов рMgP-I и рН<sub>2</sub>P-I, полученные методом НПВО для покрытий, осажденных на платиновую фольгу.

ИК-спектры обоих образцов обнаруживают характерные для порфинового цикла полосы поглощения. Наиболее интенсивными и характеристическими являются полосы при частотах 1060 см<sup>-1</sup> и 990 см<sup>-1</sup>, отвечающие деформационным колебаниям углеродно-азотного каркаса различной симметрии в плоскости гетероцикла, а также полоса при 850 см<sup>-1</sup>, отвечающая групповому колебанию вне плоскости цикла, при котором наибольшее смещение имеют периферийные атомы водорода. Они наблюдаются на обоих спектрах, при этом полоса 990 см<sup>-1</sup> на спектре рН<sub>2</sub>P-I расщеплена в результате понижения симметрии из-за замены центрального атома металла на два атома водорода.

С целью определения скорости процесса демеаллирования методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания были изучены массообменные процессы, протекающие при контакте покрытия рMgP-I с ацетонитрильным раствором ТФУК (рис. 4.5). Аппаратное оформление и методические принципы описаны в разделе 2.3.

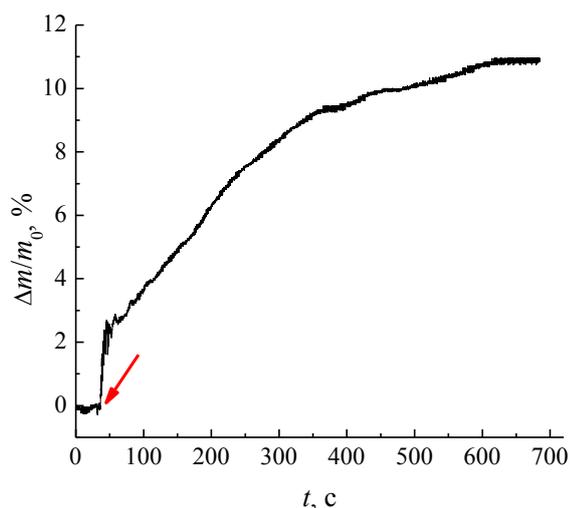


Рис. 4.5. Относительное изменение массы покрытия рMgP-I (заряд осаждения 5 мКл/см<sup>2</sup>), приведенного в контакт с раствором ТФУК в АН (1:50). Стрелкой показан момент контакта. Результаты получены методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания на кристалле с резонансной частотой 5 МГц с нанесенными платиновыми электродами.

В ходе ионного обмена по реакции 4.1 согласно данным работы [210] для мономерных порфиринов в кислых средах характерно дипротонирование с образованием солеподобного продукта  $[H_4P]^{2+} \cdot A^{2-}$ , где А – анион кислоты. Применительно к покрытию на поверхности электрода этот процесс компенсирует убыль массы в результате потери катионов магния:



за счет последующего включения в его состав двух трифторацетат-анионов, что в случае полного дипротонирования всех полипорфиновых циклов должно вызвать общий прирост массы в 67 % по отношению к исходному полипорфину магния. Приведенные на рис. 4.5 результаты показывают, что прирост массы деметаллируемого покрытия при использовании ацетонитрильного раствора ТФУК с разведением 1:50 останавливается в течение 10 минут по достижении 11 %. Это, очевидно, связано с достижением равновесия между протонированной и непротонированной формами рН<sub>2</sub>Р-I. На основании этих результатов в качестве процедуры деметаллирования была принята 10-минутная обработка покрытий рMgP-I раствором ТФУК в АН.

Для подтверждения состава и структуры (количества связей между циклами) получаемого указанным способом покрытия рН<sub>2</sub>Р-I последнее было подвергнуто обработке ТГФ, приводящей к частичному (на уровне нескольких процентов) растворению полимера. Полученный экстракт проанализировали методом масс-спектрометрии MALDI TOF (рис. 4.6).

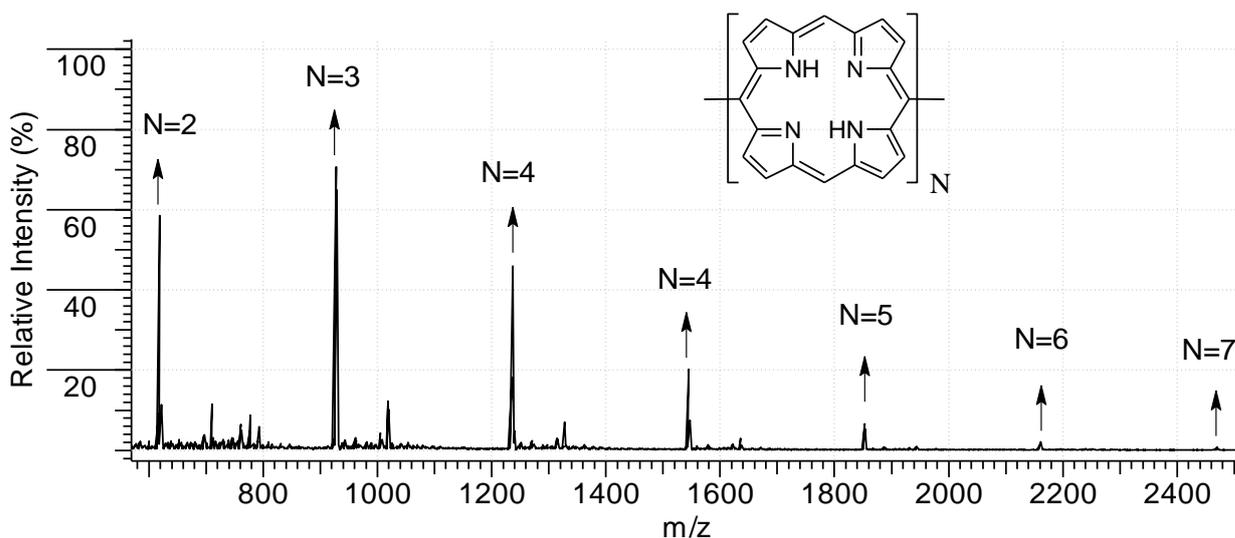


Рис. 4.6. Результаты анализа экстрагированной ТГФ растворимой части покрытия рН<sub>2</sub>Р-I методом масс-спектрометрии MALDI TOF.

Данный анализ позволил установить, что в состав экстрагированной ТГФ растворимой части покрытия входят олигомеры общей формулы  $H(-C_{20}H_{12}N_4)_nH$  с  $n \leq 7$ , таким образом, количество связей между порфиновыми циклами при выбранном режиме деметаллирования не изменяется.

#### 4.1.2. Реметаллирование безметаллического полипорфина рН<sub>2</sub>Р методом препаративной обработки солями металлов (Co, Mn, Fe, Cu)

С целью введения иона металла в состав покрытия рН<sub>2</sub>Р-I осуществлялось его металлизирование препаративным (химическим) методом, широко применяемым для синтеза металлокомплексов мономерных порфиринов, заключающимся в выдерживании модифицированного покрытием электрода в растворах солей в органических растворителях при нагревании (кипячении). В качестве рабочего электрода использовали компактный дисковый платиновый электрод с геометрической площадью поверхности 0.785 мм<sup>2</sup>. Подготовку ячейки и электродов осуществляли по описанным в разделе 2.1.1 процедурам. При выборе солей, температурных режимов и длительности процедуры ориентировались на следующие критерии:

1. Отсутствие осадка в растворе металлизирования по окончании процесса, поскольку многие соли при длительном нагревании в органических растворителях подвергаются частичному гидролизу с образованием малорастворимых соединений, загрязняющих поверхность электрода.

2. Отсутствие видимых в оптический микроскоп следов нарушения сплошности полипорфинового слоя.

3. Результаты циклической вольтамперометрии подвергнутого обработке электрода в ацетонитрильном растворе фонового электролита (0.1 М ТВАРF<sub>6</sub>). При этом

контролировали как общую интенсивность (токи) редокс-отклика полимерного покрытия, так и характерные изменения его формы, заключающиеся в исчезновении токов редокс-перехода  $pH_2P-I$  и появлении вместо него пиков, связанных с электроактивностью соответствующего металлопорфина.

Выбранные условия металлизации  $pH_2P-I$  приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Условия металлизации покрытий  $pH_2P-I$  препаративным (химическим) методом.

Получаемый полипорфин	Раствор металлизации	Температура, °С	Время металлизации, мин.
$pCoP-I$	40 мМ $Co(As)_2 \cdot 4H_2O$ (диметилформамид (ДМФА))	85	30
$pMnP-I$	50 мМ $Mn(oAc)_2$ (ДМФА)	130	60
$pFeP-I$	50 мМ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ в присутствии металлического Fe (ДМФА)	130	180
$pCuP-I$	50 мМ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (ДМФА)	130	60

На рис. 4.7 показаны ЦВА полученных в результате металлизации полипорфиновых покрытий. Сопоставление наблюдаемых на вольтамперограммах характерных редокс-переходов сопоставлено с имеющимися в литературе данными (таблица 4.3, см. раздел 4.1.3.1).

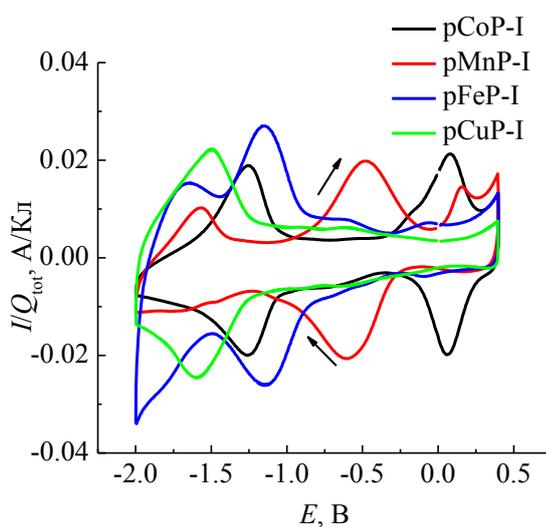


Рис. 4.7. ЦВА покрытий  $pMP-I$  ( $M = Co, Mn, Fe, Cu$ ) на платиновом дисковом электроде в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, токи нормированы на заряд осаждения исходного  $pMgP-I$ . Скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Введение металла осуществлялось согласно таблице 4.1.

Для подтверждения сохранения в составе  $pMP-I$  порфиновых циклов было реализовано их получение на поверхности платиновой фольги с целью последующего

исследования методами ИК-спектроскопии и РФЭС. ИК-спектры образцов рМР-I (рис. 4.8) обнаруживают характерные для порфинового цикла полосы поглощения, как это было описано для рMgP-I и рH<sub>2</sub>P-I (рис. 4.4): полосы при частотах 1060 см<sup>-1</sup>, 990 см<sup>-1</sup>, отвечающие деформационным колебаниям углеродно-азотного каркаса различной симметрии в плоскости гетероцикла, и полоса при 850 см<sup>-1</sup>, отвечающая групповому колебанию вне плоскости цикла, при котором наибольшее смещение имеют периферийные атомы водорода.

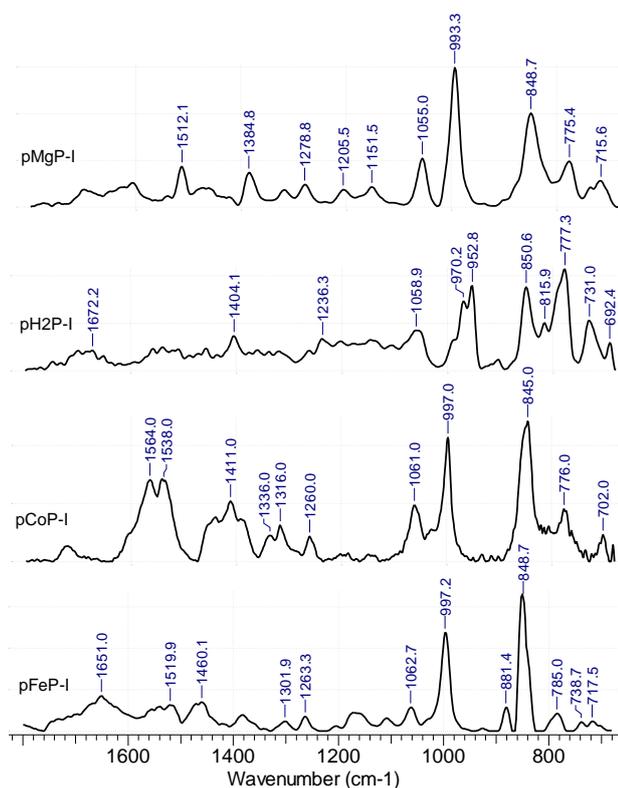


Рис. 4.8. Участки ИК-спектров полипорфинов рМР-I (M = Mg, 2H, Co, Fe), полученных методом НПВО на покрытиях, осажденных на платиновую фольгу. Образцы получены согласно таблице 4.1.

Эти полосы наблюдаются в спектрах для всех полипорфинов, при этом полоса при 990 см<sup>-1</sup> на спектре рH<sub>2</sub>P-I расщеплена в результате понижения симметрии из-за замены центрального атома металла на два атома водорода, как было описано ранее. Металлирование рH<sub>2</sub>P-I восстанавливает исходную симметрию гетероциклов, входящих в состав покрытия, благодаря чему расщепление снимается.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (рис. 4.9) для образцов рМР-I (M = Mg, 2H, Co) на платиновой фольге также подтверждают удаление магния и последующее включение кобальта в результате проводимой препаративной обработки.

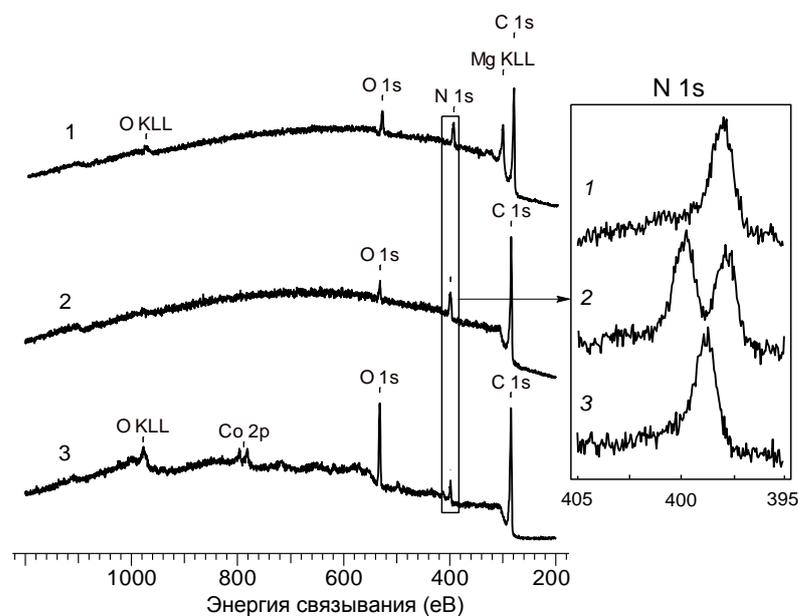


Рис. 4.9. Рентгеновские фотоэлектронные спектры покрытий рMP-I, где М: 1 – Mg, 2 – 2H, 3 – Co. Спектры приведены из источника [200].

Помимо наличия характерных пиков для магния и кобальта (спектры 1 и 3 рис. 4.9), реметаллирование демонстрирует полоса N 1s (395...400 эВ), увеличенная на вставке. В результате деметаллирования эквивалентные атомы азота в исходном рMgP-I (одна полоса) образуют неэквивалентные группы  $>N-H$  и  $\geq N$  (полоса раздваивается) в составе рН<sub>2</sub>P-I. При введении иона кобальта эквивалентность атомов азота в группировке CoN<sub>4</sub> восстанавливается, что вновь приводит к появлению на спектре одной полосы.

Экстрагированная ТГФ часть покрытия рCoP-I при исследовании методом масс-спектрометрии (рис. 4.10) обнаруживает в своем составе как полностью металлизированные олигомеры состава  $H(-C_{20}H_{10}N_4Co)_nH$  ( $n \leq 7$ , отмечено стрелками), так и частично деметаллированные цепочки олигопорфинов (структура показана на вставке), дающие набор сателлитов при меньших отношениях  $m/z$ . Расстояние между ними для всех  $n$  составляет 57 единиц ( $M_{Co}-2M_H$ ), что говорит о сохранении числа связей между соседними циклами (по одной ковалентной связи).

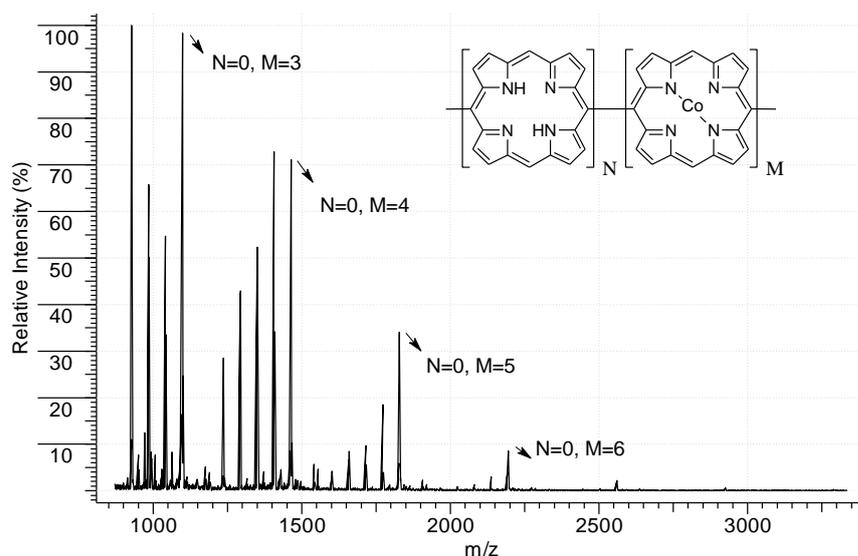


Рис. 4.10. Результаты анализа экстрагированной ТГФ растворимой части покрытия полипорфина кобальта методом масс-спектрометрии MALDI TOF.

Сам факт наличия на спектре значительных количеств частично деметаллированных олигомеров с наибольшей вероятностью объясняется вторичной ионизацией в процессе измерения, т.к. данные ЦВА, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на практически полную замену атомов водорода на кобальт.

Микроскопические исследования поверхности полипорфиновых покрытий рМР-I ( $M = Mg, 2H, Co$ ) (рис. 4.11) выявили их морфологическую близость, а также отсутствие нарушений сплошности при препаративной обработке как на этапе деметаллирования, так и в ходе введения ионов металла нагреванием в растворах солей.

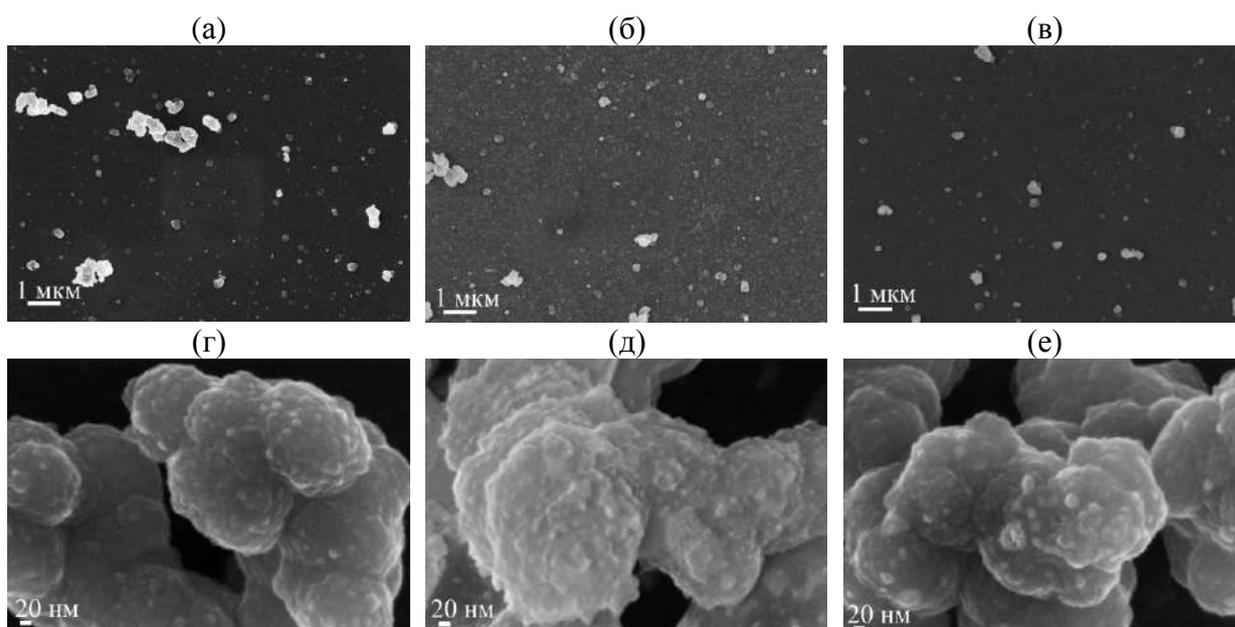


Рис. 4.11. Изображения поверхностей покрытий на платиновой подложке, полученные методом СЭМ: рMgP-I (а, г), рН<sub>2</sub>P-I (б, д), рСоP-I (в, е). Изображения приведены из источника [200].

Наблюдаемые на изображениях выступающие объекты, по всей вероятности, представляют собой частицы полимера, образовавшегося в приэлектродном слое на некотором удалении от электрода и затем обратно закрепившиеся на его поверхности. При этом основная масса полимера представляет собой равномерный и однородный по составу слой, растущий в результате встраивания новых фрагментов в уже закрепившиеся на поверхности электрода.

Резюмируя описанные в данном разделе результаты, можно заключить, что препаративные методы замены центрального иона путем продолжительного нагревания предварительно сформированного на поверхности слоя безметаллического рН<sub>2</sub>P-I в растворах солей приводят к получению близких по строению полипорфинов рMP-I, сохраняющих структуру макроцепей исходного полипорфина магния типа I. При этом удается подобрать условия, в которых загрязнение покрытия продуктами гидролиза солей, а также нарушение адгезии и сплошности электроактивного слоя отсутствуют. При этом данный подход не лишен недостатков, основными среди которых являются длительность процесса, высокая температура и вытекающие из этого повышенные требования к термической стабильности подложки, а также ограничения на площадь образца – разница коэффициентов термического расширения покрытия и подложки неизбежно приведет к растрескиванию и отслоению покрытий значительной площади.

#### **4.1.3. Электрохимически индуцированный ионный обмен внутри полипорфиновой пленки (Co, Mn, Fe, Cu)**

##### **4.1.3.1. Получение полиметаллопорфинов в жестких условиях (в концентрированных растворах солей металлов)**

Учитывая вышеобозначенные недостатки препаративных способов замены центрального иона в сформированном полипорфиновом покрытии, был предложен электрохимический способ введения иона металла путем электрохимической поляризации модифицированных полипорфиновым покрытием электродов в растворах солей.

В основу данного подхода положена идея, заключающаяся в интенсификации процесса внедрения требуемого иона в состав гетероциклов сформированного полипорфинового покрытия за счет кулоновского взаимодействия. Известно, что покрытия электроактивных полимеров, заряжаемые посредством наложения определенного потенциала в растворе электролита, включают в свой состав ионы противоположного заряда. Для безметаллического полипорфина рН<sub>2</sub>P-I область отрицательного заряжения приходится на диапазон потенциалов -1.1...-1.8 В (рис. 4.2, красная кривая).

При этом, если единственным имеющимся в растворе катионом является ион целевого металла, его включение в покрытие в качестве противоиона должно приводить к облегчению (ускорению) обмена на протоны, находящиеся в ядре гетероцикла (схема приведена на рис. 4.12).

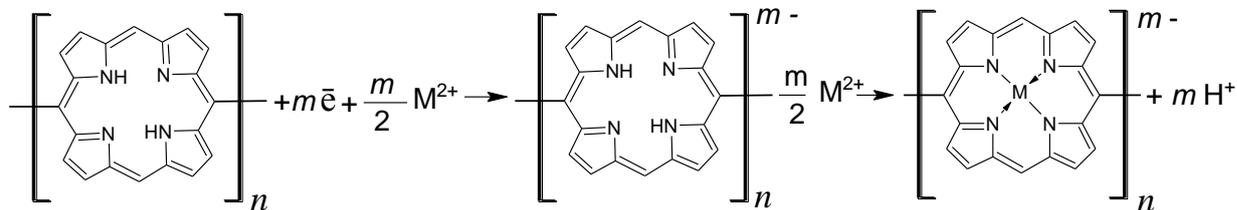


Рис. 4.12. Схема введения иона металла в полипорфиновое покрытие в форме свободного основания посредством электрохимической поляризации.

Практическая реализация данного подхода потребовала выбора растворителя и соли, обеспечивающих необходимые условия: достаточная растворимость соли, обеспечивающая концентрацию целевого катиона и электропроводность раствора, а также отсутствие побочных химических и электрохимических реакций (катодного осаждения металла, анодного окисления аниона или окисления/восстановления растворителя в требуемом диапазоне потенциалов, гидролиза и др.). Данный выбор был осуществлен при помощи исследования окон электрохимической стабильности различных солей кобальта, марганца, железа и меди в органических растворителях с широким собственным окном устойчивости к окислению/восстановлению на платиновом электроде.

В результате были выбраны следующие сочетания: перхлораты кобальта (II) и марганца (II) в АН, а также хлориды железа (II) и меди (II) в ДМФА. Первые три пары соль/растворитель позволяют достигать потенциалов начала *n*-допинга покрытия рН<sub>2</sub>Р-I (-1.1 В), не обнаруживая при этом электрохимических реакций, дающих нерастворимые продукты. В растворе хлорида меди (II) обнаруживается редокс-переход Cu(II)/Cu(I) на платиновом электроде, начинающийся до достижения требуемого потенциала. Однако на стеклоуглеродном электроде перенапряжение этой реакции сильно возрастает, что дает возможность использовать и эту пару в расчете на аналогичный эффект на модифицированной полипорфиновым покрытием поверхности.

Применяемая процедура металлизации заключалась в электрохимической поляризации модифицированного покрытием безметаллического полипорфина рН<sub>2</sub>Р-I электрода в растворах соответствующих солей без нагревания. Режимы поляризации и диапазоны накладываемых потенциалов подбирали экспериментально. В качестве наиболее удобного и экспрессного метода контроля степени металлизации служил метод ЦВА, осуществляющийся в виде регистрации редокс-отклика покрытия в

ацетонитрильном растворе фонового электролита (0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>), периодически контролируемого путем переноса обрабатываемого электрода в подготовленную электрохимическую ячейку.

Было установлено, что выдерживание покрытия рН<sub>2</sub>Р-I при постоянном катодном потенциале в растворе соли во всех случаях уступает по эффективности наложению нескольких заряд-разрядных циклов в режиме ЦВА. В качестве иллюстрации на рис. 4.13 приведены вольтамперограммы электродов с покрытием рН<sub>2</sub>Р-I, первый из которых подвергался потенциостатической, а второй – потенциодинамической поляризации в растворе перхлората кобальта в течение одинакового времени.

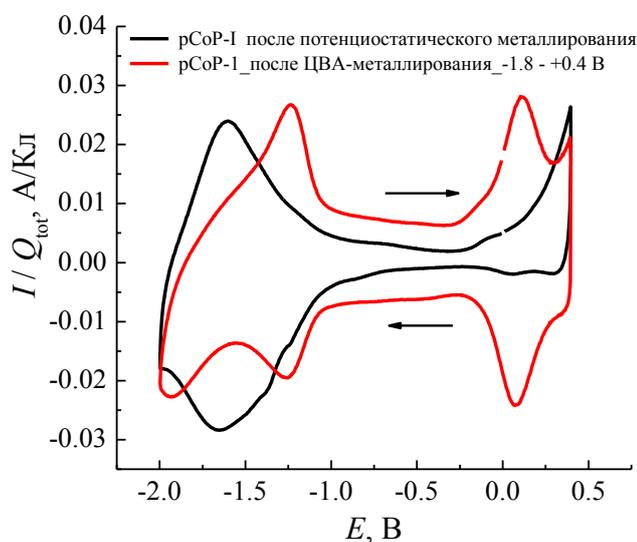


Рис. 4.13. ЦВА платинового электрода с покрытием рН<sub>2</sub>Р-I в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, подвергнутого предварительной электрохимической поляризации в ацетонитрильном растворе 30 мМ Со(СlО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в потенциостатическом (-1.1 В, черная кривая) и потенциодинамическом (диапазон потенциалов от -1.1 до 0.4 В, 30 циклов, красная кривая) режимах. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

В первом случае (черная кривая) форма кривой практически идентична вольтамперограмме исходного рН<sub>2</sub>Р-I (рис. 4.2, красная кривая), тогда как во втором (красная кривая) наблюдается появление редокс-переходов Со(I)/Со(II) (-1.2 В) и Со(II)/Со(III) (0.1 В), характерных для порфинатных комплексов кобальта. Более детально обнаруженный эффект исследовали методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (рис. 4.14).

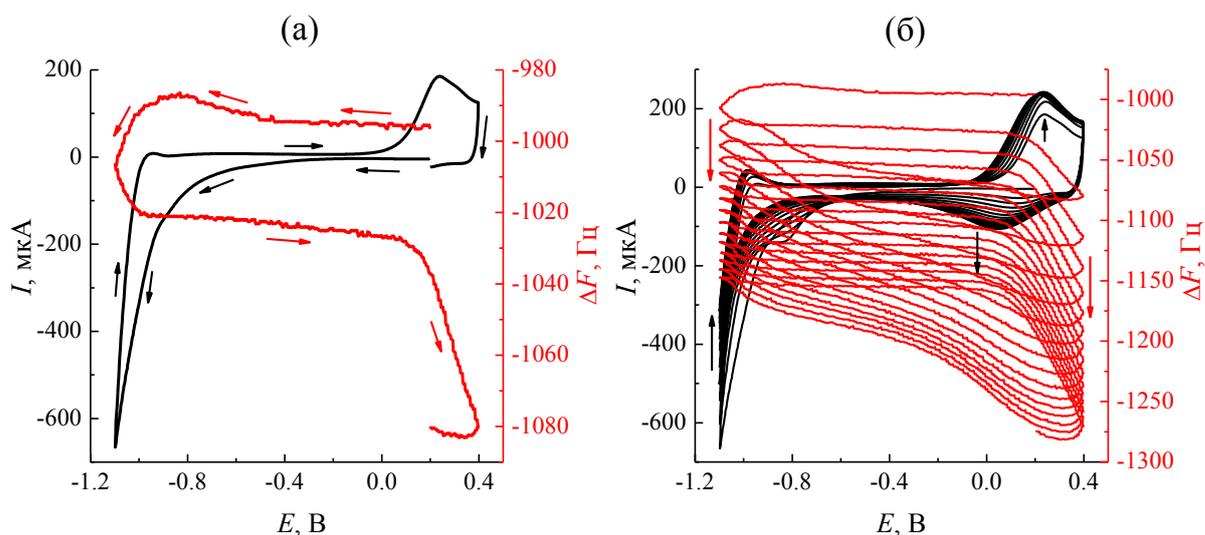


Рис. 4.14. Результаты ЦВА пьезокварцевого микровзвешивания, полученные на покрытии  $rH_2P-I$  в ацетонитрильном растворе 30 мМ  $Co(ClO_4)_2$ . Покрытие  $rH_2P-I$  нанесено на платиновый электрод, напыленный на поверхность кварцевого кристалла. (а) Первый цикл развертки потенциала (0.1 В/с); (б) токи и отвечающие им сдвиги резонансной частоты, зарегистрированные в течение первых 15 циклов. Коэффициент пропорциональности между сдвигом резонансной частоты и изменением массы электрода с покрытием 6.76 нг/Гц. Здесь и далее на графиках с результатами кварцевого микровзвешивания развертка потенциала начиналась с 0.2 В в катодном направлении, ход кривой  $\Delta F - E$  показан стрелками.

Установлено, что в процессе отрицательного заряжения слоя  $rH_2P-I$  происходит необратимый захват катионов кобальта (уменьшение резонансной частоты при достижении значений потенциала меньше 0.8 В, рис. 4.14а), которые при смене направления развертки не покидают покрытие вплоть до достижения потенциалов анодного процесса (0.1 В), вызывающего положительное заряжение полимера и прирост массы благодаря захвату анионов  $ClO_4^-$ . В результате этого при многократном циклировании потенциала (рис. 4.14б) происходит прогрессивный рост массы полимера от цикла к циклу, одновременно с этим на вольтамперограмме наблюдается появление токов в области потенциалов, характерной для редокс-перехода  $Co(I)/Co(II)$  в составе порфинового цикла. Последнее обстоятельство свидетельствует в пользу включения ионов кобальта в порфиновый цикл в противовес простому накоплению некоординированных катионов в объеме полимера. Увеличение массы покрытия с увеличением номера цикла постепенно замедляется.

Для эффективности такой процедуры является существенным не только наложение достаточно большого отрицательного потенциала (что приводит лишь ко входу катионов металла внутрь покрытия в качестве противозарядов), но и прохождение через область  $p$ -допирования (однако не переходя через потенциал в 0.4 В, за которым начинается необратимое окисление покрытий типа I). Без последнего положительный противозаряд

остается внутри покрытия, тогда как в области *p*-допирования электростатическое выталкивание приводит к выходу протонов из макроциклов, позволяя катионам переходного металла занять эти вакансии. Можно полагать, что преимущество потенциодинамической процедуры по сравнению с потенциостатической (рис. 4.13) связана именно с этим обстоятельством.

Дополнительным фактором, способствующим повышению эффективности металлизации, является наложение нескольких серий циклирования потенциала с постепенным снижением катодного предела развертки по сравнению с изначальным варьированием потенциала в максимально широких пределах. Возможной причиной этого явления является внедрение в состав полимера слишком большого количества катионов металла (имеющих большой объем из-за их сольватных оболочек), которые занимают все доступное пространство внутри покрытия, затрудняя перенос заряда в последующих циклах.

В таблице 4.2 приведены условия электрохимического металлизации, позволяющие достичь наиболее полного внедрения ионов кобальта, марганца, железа и меди в состав полипорфинового покрытия. Как и в случае препаративного (химического) металлизации, критериями выбора методики выступали сохранение целостности покрытия, а также форма и интенсивность его редокс-отклика в ацетонитрильном растворе фонового электролита.

Таблица 4.2. Оптимизированные условия металлизации покрытий рН<sub>2</sub>P-I методом электрохимически индуцированного ионного обмена в жестких условиях.

Получаемый полипорфин	Раствор металлизации	Пределы развертки потенциала, В*	количество циклов
pCoP-I	30 мМ Со(СlO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (АН)	-1.20...0.40	30
pMnP-I	30 мМ Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (АН)	-1.95...0.40	30
		-2.00...0.40	30
pFeP-I	50 мМ FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O (АН)	-1.30...0.30	10
		-1.40...-0.10	10
		-1.50...-0.10	30
pCuP-I	50 мМ CuCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O (ДМФА)	-0.70...0.30	20
		-1.00...0.30	10
		-1.30...0.30	10

\* скорость развертки потенциала 0.1 В/с

На рис. 4.15 показаны вольтамперограммы покрытий рМР-I (M = Co, Mn, Fe, Cu), полученных согласно параметрам таблицы 4.2, в ацетонитрильном растворе фонового электролита (0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>).

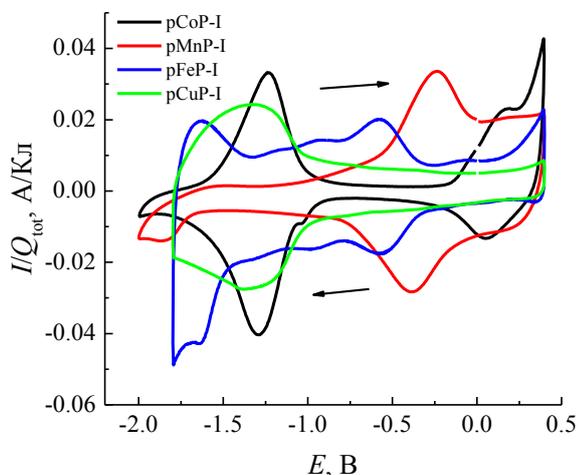


Рис. 4.15. ЦВА покрытий рМР-I (M = Co, Mn, Fe, Cu) на компактном платиновом дисковом электроде в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Токи нормированы на заряд осаждения исходного рMgP-I. Введение металла осуществлялось согласно таблице 4.2.

Как показывает сравнение полученных ЦВА с ЦВА безметаллического полипорфина рН<sub>2</sub>P-I (рис. 4.2, красная кривая), электрохимическая обработка существенно меняет форму редокс-отклика покрытия, что свидетельствует об изменении его состава. В то же время интенсивность отклика покрытий в целом остается на том же уровне, что позволяет сделать вывод о сохранении контакта покрытий с подложкой.

Так как циклирование в ходе процедуры происходило в пределах стабильности полипорфинового остова, то можно ожидать, что это изменение редокс-отклика связано именно с заменой (по крайней мере частичной) протонов внутри макроциклов на катионы соответствующего металла. Это предположение согласуется в целом с данными для положений волн редокс-отклика, которые сильно различаются для этих металлов (рис. 4.15). Потенциалы редокс-пику на основе данных рис. 4.15 представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Потенциалы редокс-переходов рМР-I (M = Co, Mn, Fe, Cu), полученных химическим и электрохимическим металлизированием покрытий рН<sub>2</sub>P-I в сравнении с литературными данными для металлопорфиринов и безметаллического порфирина.

M	Потенциалы (В) редокс-переходов металлизированных порфиринов / полипорфинов относительно ион-металлического Ag/Ag <sup>+</sup> электрода сравнения		
	металлизированные порфирины (тетрафенилпорфирин, порфириновые адсорбционные слои) [211]	рМР-I <sub>хим</sub>	рМР-I <sub>электрохим</sub>
2H	-1.48...-1.53	-1.50	-1.50
Co	-1.23...-1.29	-1.26	-1.26
	0.06...0.17	0.07	0.12
Mn	0.30...-0.55	-0.54	-0.31
Fe	-1.15...-1.67	-1.15	-1.64
	-0.56...-0.62		-0.58
Cu	-1.31...-1.54	-1.54	-1.34

Следует отметить, что для молекулярных порфиринов с одним и тем же координированным катионом металла наблюдается разброс данных для потенциалов редокс-переходов в зависимости от заместителей и/или агрегатного состояния, который указан в таблице 4.3.

Потенциалы редокс-волн для железа, кобальта и марганца на рис. 4.15 резко отличаются от потенциалов для безметаллического полипорфина на рис. 4.2 (красная кривая), тогда как в области сильной электроактивности последнего редокс-отклик для этих полиметаллопорфиринов слабый. На этом основании можно сделать уверенный вывод о практически полном прохождении процесса металлизирования с заменой двух протонов внутри макроцикла на катион металла. При замещении протонов катионом меди (II) редокс-волна остается в прежней области потенциалов. Этот результат не является неожиданным (и не свидетельствует об отсутствии металлизирования полимера этим ионом), так как и для молекулярных порфиринов волны редокс-активности для безметаллических и медь-содержащих макроциклов перекрываются (таблица 4.3). Указанная близость потенциалов для этих систем может быть связана как со случайным совпадением потенциала волны перехода Cu(II)/Cu(I) с потенциалом восстановления порфиринового остова, так и с переносом электронной плотности остова на катион металла, так что электронный переход собственно внутри иона меди исчезает. Однако в последнем

случае должна была бы наблюдаться повышенная редокс-активность при более положительных потенциалах, связанная с удалением этой электронной плотности с катиона, тогда как редокс-активность  $pCuP-I$  во всей области потенциалов положительнее основной волны равномерно слабая.

Сравнение данных в трех колонках таблицы 4.3 для каждого катиона металла показывает, что величины потенциалов пиков полимеров, полученных химической и электрохимической обработками, хорошо согласуются для кобальта (оба редокс-перехода). В то же время для остальных металлов наблюдается заметное различие потенциалов – около 200 мВ для марганца и меди и почти 500 мВ для железа. В то же время все эти потенциалы для двух групп полипорфинов попадают внутрь интервала значений для потенциалов молекулярных порфиринов.

При этом величина разности потенциалов для полимеров после химической и электрохимической обработок прямо коррелирует с шириной разброса данных для потенциалов пиков молекулярных порфиринов: очень узкий интервал для кобальта, существенно больший для марганца и меди и очень большой для железа. Последнее говорит о крайней чувствительности электронных уровней энергии иона железа (II) к окружению иона. Можно полагать, что именно этой большей или меньшей чувствительностью электронных свойств катиона металла и объясняется величина разности потенциалов пиков для полимеров, полученных химической или электрохимической обработкой.

Способность безметаллического полипорфина к металлизации зависит как от металла, так и от толщины покрытия. Катион кобальта демонстрирует наибольшую (среди указанных металлов) склонность замещать протоны в макроцикле, так что этот процесс эффективно проходит даже для сравнительно толстых покрытий. Возможно, это обусловлено попаданием редокс-перехода кобальта в нужный интервал потенциалов, что облегчает металлизацию, тогда как потенциалы переходов других металлов лежат вне этого интервала, т.е. попадают в область неэлектроактивности полимера.

Напротив, катионы остальных трех металлов гораздо менее активны, так что процесс замещения протонов для них проходит до конца только для тонких покрытий. Это обстоятельство играет существенную роль при характеристике полученных покрытий методами ИК-спектроскопии, где требуются покрытия достаточно большой толщины, тогда как при таких толщинах процесс металлизации для Mn, Fe и Cu не проходит до конца, и в значительной части молекулярных звеньев остаются протоны, т.е. образуется полипорфин смешанного состава, содержащий как связанные протоны, так и катионы металла.

На рис. 4.16 представлены ИК-спектры полипорфинов без металла и с катионами металлов. На спектре для безметаллического полипорфина отмечены характеристические полосы поглощения, позволяющие судить о степени прохождения процесса металлирования. А именно, красные и синие точки показывают характерные полосы, связанные с присутствием протонов, связанных с азотами внутри макроцикла.

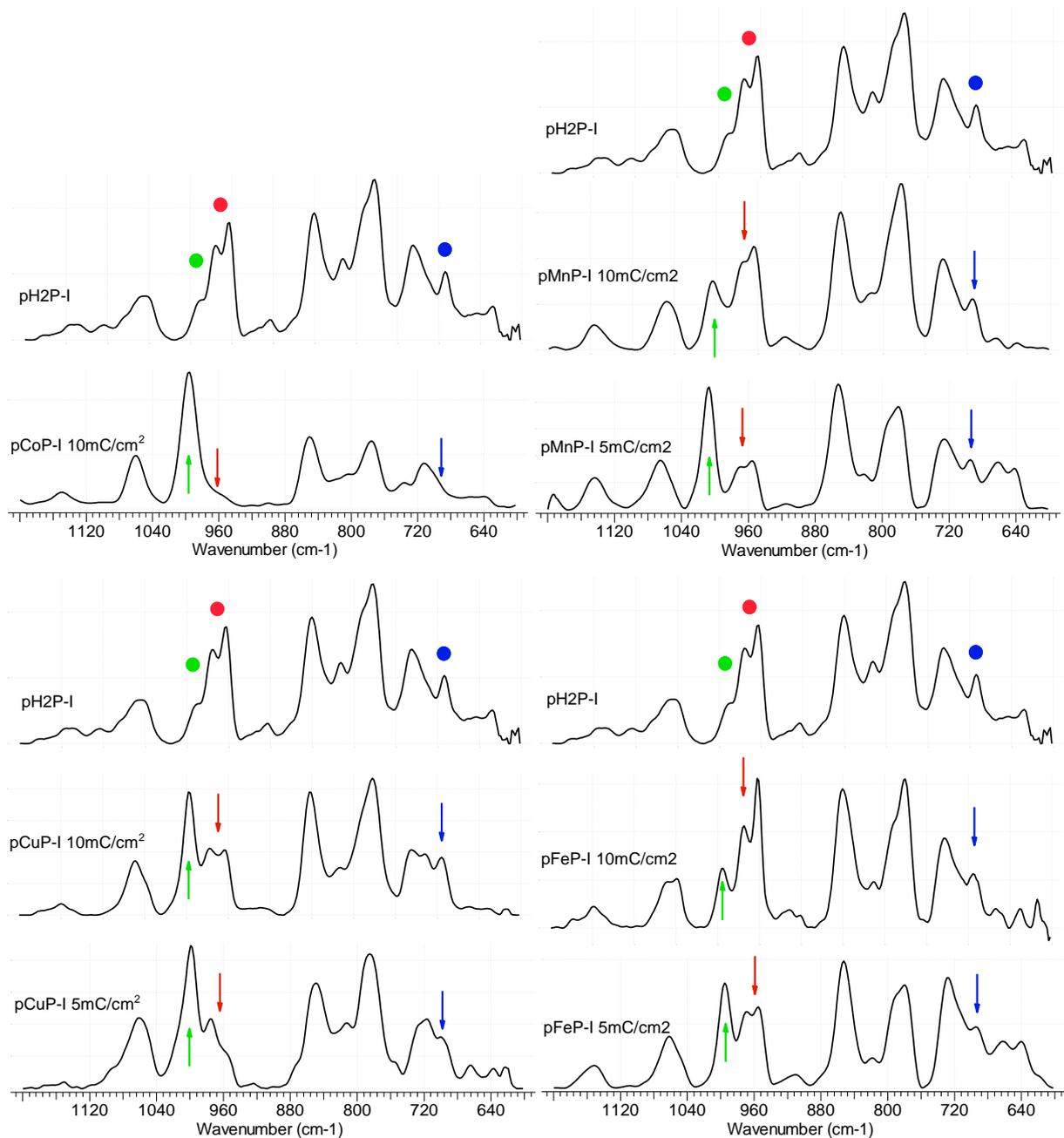


Рис. 4.16. Участки ИК-спектров полипорфинов рMP-I ( $M = 2H, Co, Mn, Cu, Fe$ ) с двумя различными толщинами, полученные методом НПВО на покрытиях, осажденных на платиновую фольгу. На всех графиках, сверху вниз: спектр покрытия рH2P-I, спектр покрытия рMP-I с зарядом осаждения исходного рMgP-I 10 мКл/см<sup>2</sup>, рMP-I с зарядом осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>. Деметаллирование и введение катиона M осуществляли согласно таблице 4.2.

Как видно из анализа спектров для полипорфина кобальта, полосы в ИК-спектре, связанные с протонами, полностью исчезают. Напротив, для полипорфинов марганца, железа и меди полосы, связанные с протонами, все еще присутствуют в спектрах после обработки, причем относительная интенсивность этих полос существенно меньше при уменьшении толщины покрытия.

На рис. 4.17 представлены спектры поглощения покрытий рН<sub>2</sub>P-I (а) и рMP-I (M = Mg, Co, Mn, Fe, Cu) (б).

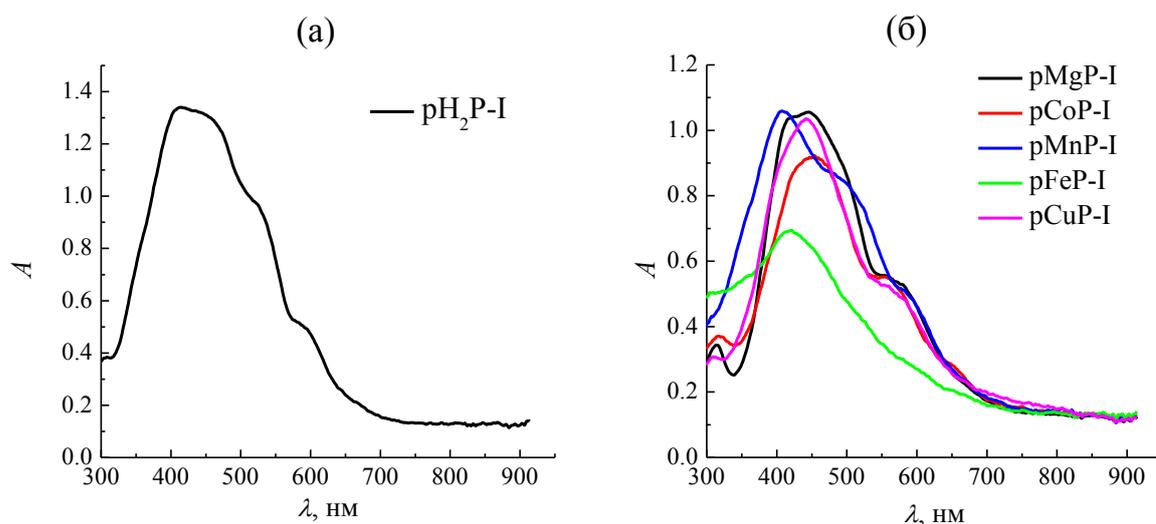


Рис. 4.17. Спектры поглощения в видимой и УФ области полипорфиновых покрытий на поверхности ИТО-электрода, заряд осаждения исходного рMgP-I 15 мКл/см<sup>2</sup>: (а) рН<sub>2</sub>P-I; (б) рMP-I (M = Mg, Co, Mn, Fe, Cu).

Как было описано ранее (рис. 4.3), переход от рMgP-I к рН<sub>2</sub>P-I сопровождается увеличением числа ступенек в области Q-полос, что обусловлено влиянием понижения симметрии макроцикла от C<sub>4</sub> к C<sub>2</sub>. Следовательно, металлизирование рН<sub>2</sub>P-I должно приводить к обратному переходу благодаря восстановлению симметрии макроцикла. На рис. 4.17а для рН<sub>2</sub>P-I видны две небольшие ступеньки на спадающей ветви полосы поглощения, такая структура отсутствует для большинства металлопорфинов (рис. 4.17б). Единственным исключением является полипорфин марганца, на спектре которого имеются две ступеньки. Однако можно полагать, что верхняя ступенька представляет либо далеко отодвинутый сателлит полосы Soret, либо оптический переход внутри самого катиона металла. Подтверждение этой интерпретации дается ниже при описании процесса трансформации данного покрытия в тип II (раздел 4.2).

Таким образом, можно сделать вывод, что металлизирование безметаллического полипорфина с помощью электрохимической обработки представляет эффективную процедуру, которая позволяет вводить катионы различных металлов внутрь макроциклов полимера, сохраняя молекулярную структуру полимера. При этом исключается введение загрязнений химическими агентами и продуктами их разложения. В то же время,

обнаружены и слабые стороны этой методики, которая оказалась недостаточно эффективной для сравнительно толстых покрытий полипорфина, так что процесс металлизации не проходит до конца.

#### **4.1.3.2. Получение полиметаллопорфинов в мягких условиях (в разбавленных растворах солей металлов) [10, 11]**

В силу неполного металлизации  $pH_2P-I$  методом электрохимически индуцированного ионного обмена в жестких условиях, особенно при получении покрытий  $pMnP-I$  и  $pFeP-I$ , очевидной стала необходимость усовершенствования способа введения металлов в состав полипорфиновых покрытий. В связи с этим в методику ионного обмена, индуцируемого электрохимической поляризацией, были внесены следующие изменения:

1. В раствор электролита для металлизации, содержащий только соль целевого иона металла, вводится значительное количество фонового электролита – соли тетраалкиламмония, с целью осуществления более сбалансированного процесса отрицательного заряжения и наполнения покрытия целевыми катионами металла.

2. Используются соли целевого металла с перхлорат-анионом (вместо ацетат- и хлорид-ионов) во избежание образования комплексных анионов, содержащих ион металла и снижающих тем самым концентрацию его катионов.

3. Для предотвращения гидролиза солей и смещения электроактивности покрытия  $pH_2P-I$  в катодном направлении вводится добавка небольшого количества кислоты (рис. 4.18). Эффект добавления кислоты в раствор фонового электролита (его влияние на потенциал редокс-отклика покрытия полипорфина в форме свободного основания) состоит в образовании дипротонированной формы  $p[H_4P]^{2+}-I$ , имеющей более низкий потенциал восстановления по сравнению с  $pH_2P-I$ . Аналогичный эффект описали авторы работы [212], изучавшие электрохимические характеристики раствора тетрафенилпорфина с добавками хлорной кислоты.

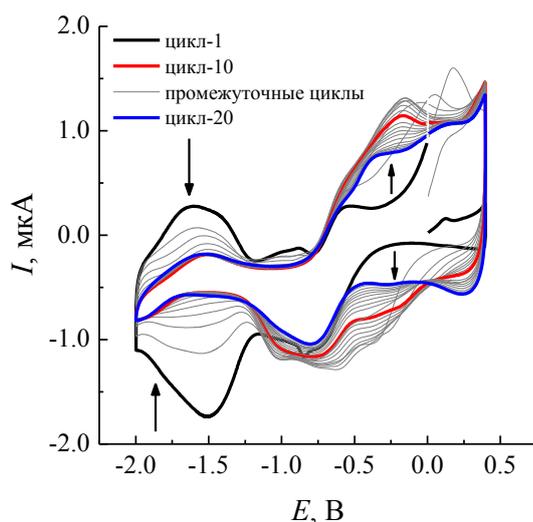


Рис. 4.18. ЦВА модифицированного покрытием рН<sub>2</sub>P-I платинового электрода в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> + 0.6 мМ ТФУК. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>.

В результате введения трех вышеописанных изменений удалось снизить концентрацию солей целевого металла в электролитах металлизации с 30 мМ до 0.5 мМ для Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0.5 мМ для Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 10 мМ для Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и 1 мМ для Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Все параметры металлизации указаны в таблице 4.4. На рис. 4.19а-г показан характерный вид ЦВА для процесса металлизации в электролитах нового состава, на рис. 4.20 – результирующие ЦВА.

Таблица 4.4. Условия металлизации покрытий рН<sub>2</sub>P-I методом электрохимически индуцированного ионного обмена в мягких условиях.

Получаемый полипорфин	Раствор металлизации	Пределы развертки потенциала, В*	количество циклов
pCoP-I	0.5 мМ Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 0.1 М ТВАРF <sub>6</sub> (АН)	-1.20...0.40	30
pMnP-I	0.5 мМ Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 0.1 М ТВАРF <sub>6</sub> (АН)	-1.40...0.40	30
pFeP-I	10 мМ Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *x H <sub>2</sub> O, железный порошок, 0.6 мМ ТФУК, 0.1 М ТВАРF <sub>6</sub> (АН)	-1.30...0.40	20
pCuP-I	1 мМ Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6 H <sub>2</sub> O, 0.4 мМ ТФУК, 0.1 М ТЕАВF <sub>4</sub> (АН)	-0.70...0.40	30

\* скорость развертки потенциала 0.1 В/с

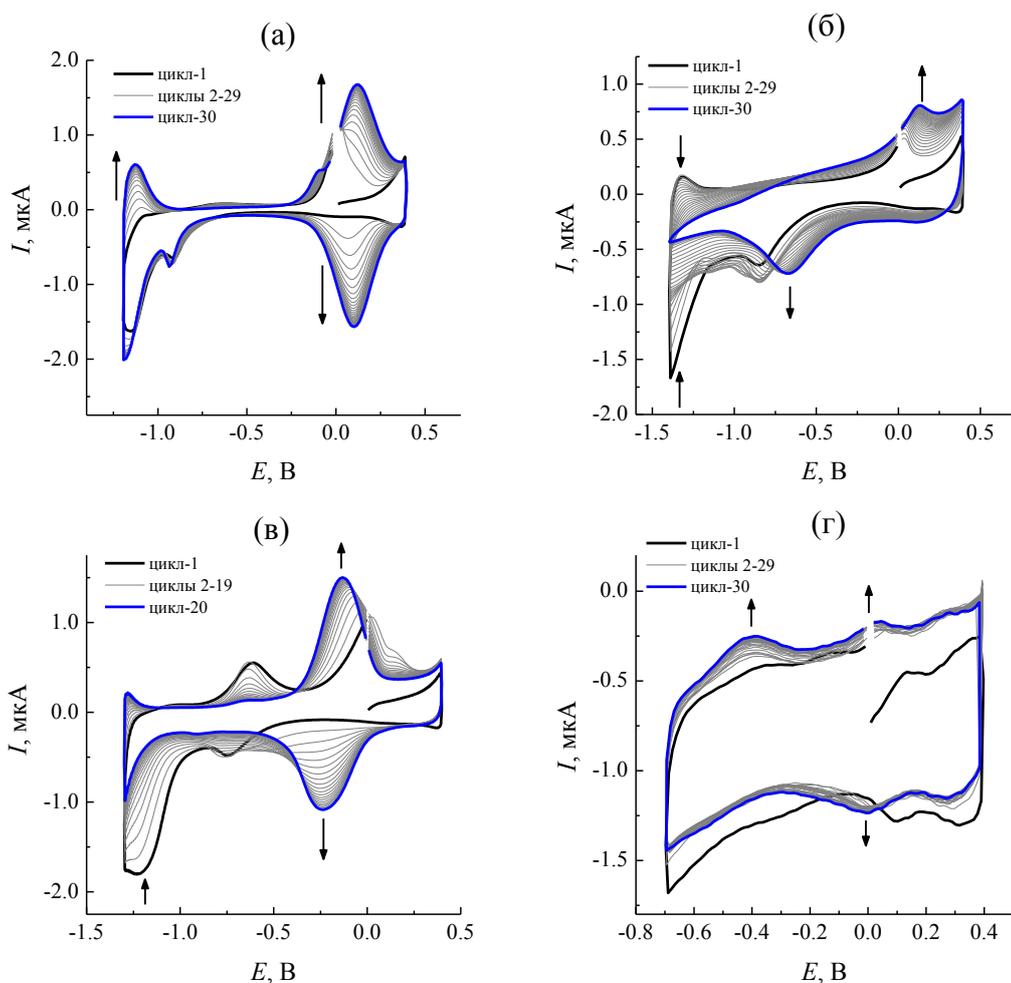


Рис. 4.19. Характерный вид ЦВА платинового электрода, модифицированного покрытием  $pH_2P-I$  (заряд осаждения исходного  $pMgP-I$   $5 \text{ мКл/см}^2$ ) в растворах состава: (а)  $0.5 \text{ мМ } Co(ClO_4)_2$ ,  $0.1 \text{ М } TBAPF_6$  (АН); (б)  $0.5 \text{ мМ } Mn(ClO_4)_2$ ,  $0.1 \text{ М } TBAPF_6$  (АН); (в)  $10 \text{ мМ } Fe(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ , железный порошок,  $0.6 \text{ мМ } ТФУК$ ,  $0.1 \text{ М } ТВАРФ_6$  (АН); (г)  $1 \text{ мМ } Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $0.4 \text{ мМ } ТФУК$ ,  $0.1 \text{ М } ТЕАВF_4$  (АН). Скорость развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ .

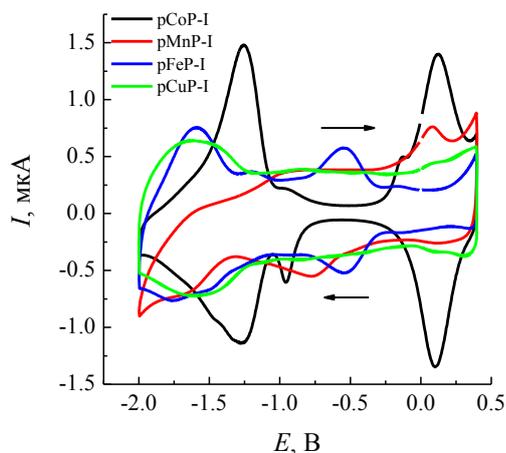


Рис. 4.20. ЦВА платинового электрода, модифицированного покрытиями полиметаллопорфинов  $pMP-I$  ( $M = Co, Mn, Fe, Cu$ ), полученными в ходе электрохимически индуцированного ионного обмена (рис. 4.19, таблица 4.4), в ацетонитрильном растворе фонового электролита ( $0.1 \text{ М } TBAPF_6$ ). Скорость развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ . Заряд осаждения исходного  $pMgP-I$   $5 \text{ мКл/см}^2$ .

На рис. 4.21 приведены ИК-спектры полученных покрытий.

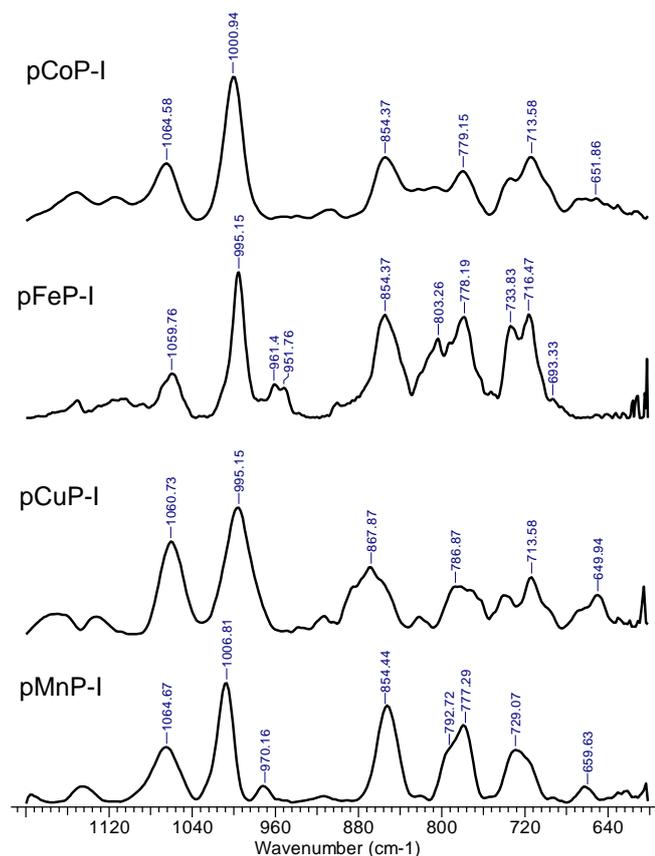


Рис. 4.21. Фрагменты ИК-спектров покрытий pMP-I (M = Co, Fe, Cu, Mn), полученных на поверхности платиновой фольги в результате ионного обмена в условиях таблицы 4.4. Тип введенного в гетероцикл иона металла указан на спектрах.

Приведенные на рис. 4.21 фрагменты ИК-спектров обнаруживают наличие полос, характерных для углеродно-азотного скелета полипорфина с координированным ионом металла. Основным признаком наличия координированного иона металла является отсутствие расщепления наиболее интенсивной полосы ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), которое наблюдается на спектрах безметаллического полипорфина по причине понижения симметрии мономерного звена. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4.22) подтверждают сделанные на основании ИК-спектров выводы.

В таблице 4.5 приведены относительные (нормированные на содержание азота) количества целевых металлов в полиметаллопорфиновых покрытиях.

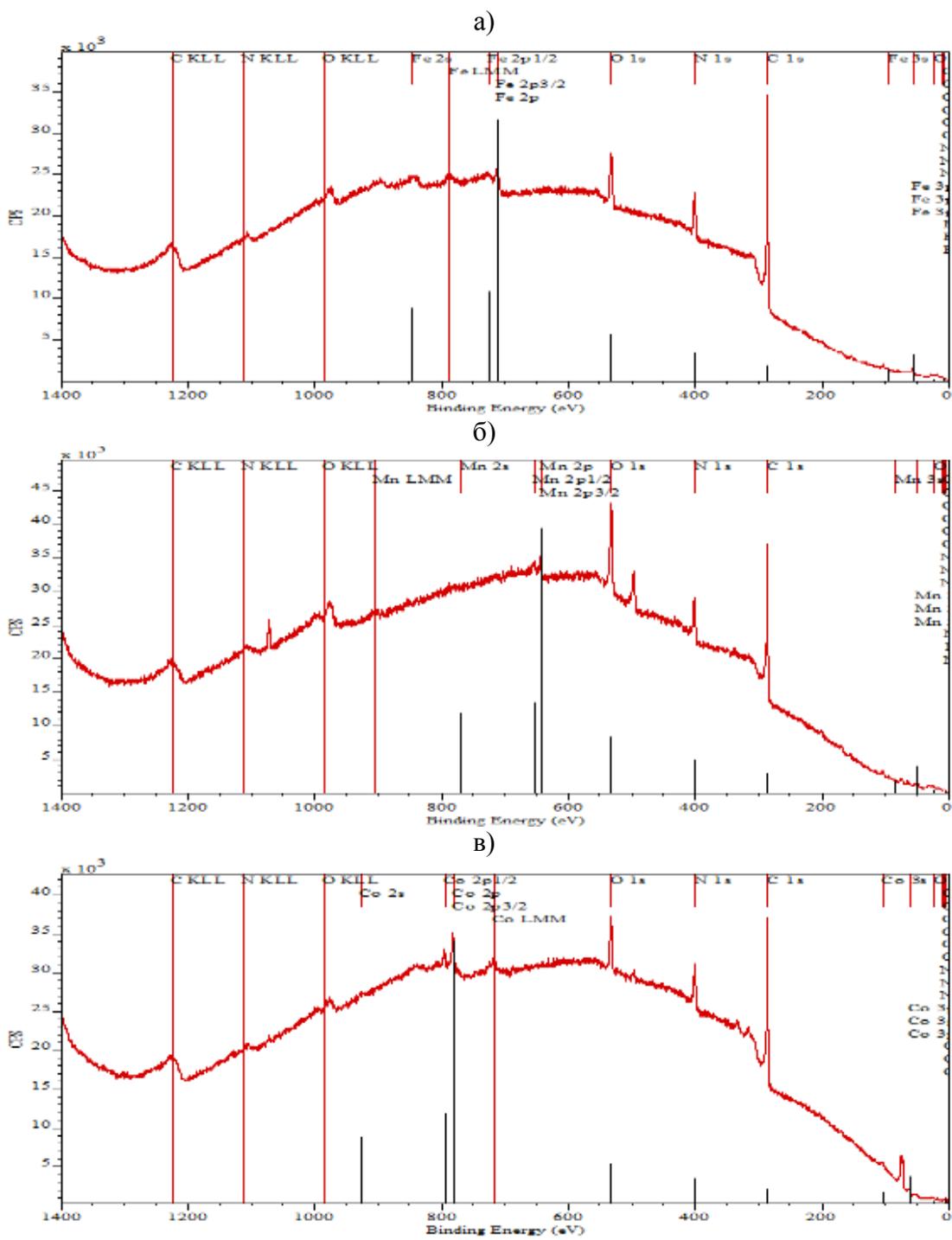


Рис. 4.22. Результаты РФЭС покрытий рМР-I, полученных на поверхности платиновой фольги в результате ионного обмена в условиях таблицы. 4.4: рFeP-I (а), рMnP-I (б), рCoP-I (в). Обзорные спектры.

Таблица 4.5. Относительные содержания металлов в полипорфиновых металлокомплексах, полученных в результате электрохимически индуцированного ионного обмена.

полипорфин	отношение N/C	отношение M/N
рН <sub>2</sub> P-I	0.16	0.00
рFeP-I	0.14	0.28
рCoP-I	0.13	0.28
рMgP-I	0.14	0.29

Результаты анализа данных РФЭС покрытий рМР-I ( $M = Fe, Co$ ) свидетельствуют о практически полном внедрении металла с образованием центров  $MN_4$ , характерных для металлокомплексов тетрапиррольных гетероциклов.

#### 4.2. Окислительная трансформация полипорфиновых и полиметаллопорфиновых пленок

В работе [5] был описан процесс окисления рMgP-I, приводящий к изменению типа его электрохимического отклика, а также проанализирован конечный результат такой трансформации – полипорфин магния типа II, рMgP-II, предположительно имеющий структуру типа «сшитая лента». В данном разделе более детально изучен процесс электроокисления, а также его промежуточные состояния как для рMgP-I, так и для рМР-I ( $M = 2H, Co, Mn, Fe, Cu$ ).

Образование дополнительных связей при электроокислении полипорфинов типа I в результате наложения высоких анодных потенциалов должно протекать путем рекомбинации уже связанных в макроцепь порфиновых циклов. Развитие этого процесса во времени в целом подобно таковому для полимеризации мономера с отщеплением двух протонов на каждую дополнительную связь. Подтверждение этого предположения получено на ВДЭК, диск которого был предварительно модифицирован покрытием рMgP-I (рис. 4.23).

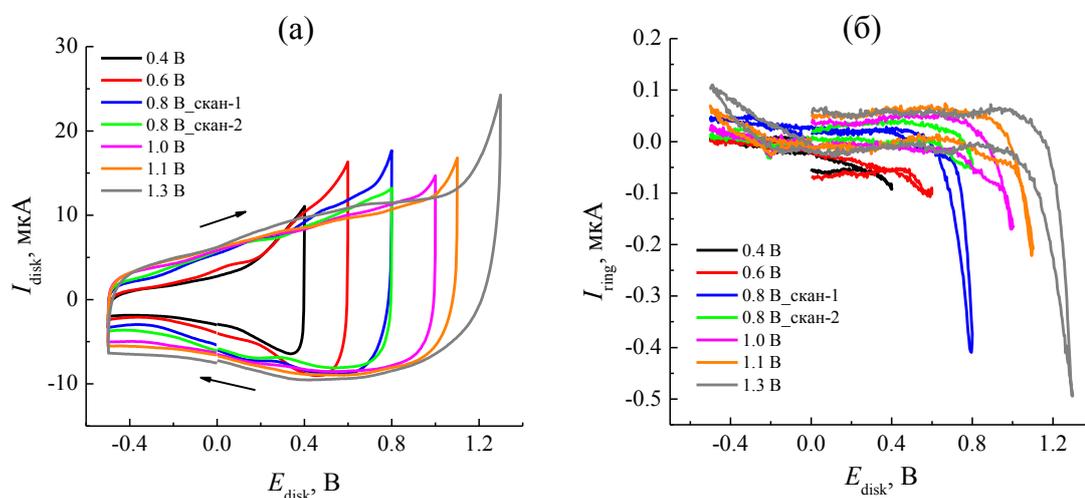


Рис. 4.23. Окислительная трансформация рMgP-I в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> на ВДЭК: (а) ЦВА дискового электрода, модифицированного покрытием рMgP-I, скорость развертки потенциала 0.05 В/с; (б) токи восстановления продуктов трансформации на кольце при потенциале -1 В, регистрируемые в ходе ЦВА дискового электрода.

Окисление полимера в режиме ЦВА с увеличиваемым анодным пределом развертки потенциала (рис. 4.23а) в ацетонитрильном растворе фонового электролита (0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>) сопровождалось хроноамперометрией на кольце (рис. 4.23б), потенциал которого отвечал восстановлению протонов в предельно-диффузионном режиме

(-1 В, значение экспериментально получено исследованием электровосстановления сильных кислот в том же электролите). На рис. 4.23 отчетливо прослеживается рост катодных токов кольцевого электрода при достижении потенциалом диска предельных анодных значений. При этом повторный скан с тем же анодным пределом (синяя и зеленая линии рис. 4.23а) приводит к уменьшению соответствующего катодного тока на кольце по сравнению с первым циклом.

Рост токов заряжения/разряда рMgP на диске в диапазоне потенциалов от -0.4 до 0.4 В отвечает наблюдавшемуся ранее в работе [5] эффекту расширения области электроактивности полипорфина магния, вызванному образованием дополнительных связей между мономерными звеньями (сохранение порфиновых макроциклов внутри полимера было доказано методом ИК-спектроскопии), что следует из прохождения больших анодных зарядов во время каждого цикла, не компенсированных катодными. На основании данных для редокс-активности, оптических спектров и электропроводности, а также литературных теоретических и экспериментальных данных для 5,15-замещенных олигомеров, был сделан вывод, что полипорфин типа II (рMgP-II) представляет конденсированную плоскую структуру типа «сшитая лента», в которой соседние звенья связаны не только одинарными связями в *мезо-мезо* положениях, но и дополнительными двумя  $\beta$ - $\beta$  связями (рис. 4.24в).

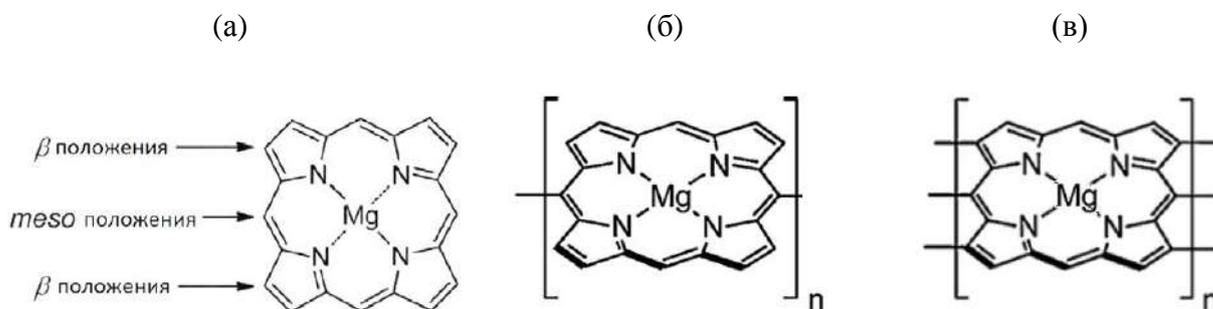


Рис. 4.24. Структуры молекул MgP (а), рMgP-I (б) и рMgP-II (в).

В отличие от полипорфина типа I (рис. 4.24б), где в нейтральном состоянии соседние звенья могут поворачиваться вокруг соединяющей их *мезо-мезо* связи, в полимере типа II дополнительные связи предотвращают поворот, поэтому молекулярная структура всегда остается плоской. Это способствует делокализации электронов вдоль цепи во всех степенях окисления. С точки зрения зонной структуры такая структура должна отвечать образованию зоны, отвечающей делокализованным электронным состояниям, причем уровень Ферми находится внутри этой зоны при всех степенях окисления полимера, что приводит к наличию у данного полимера «металлических» свойств.

Причиной образования дополнительных  $\beta$ - $\beta$  связей вдоль ранее образованных мезо-мезо связей в полимере типа I вместо дополнительных мезо-мезо связей в положениях 5 и 15 порфиновых звеньев (с образованием двумерной структуры) объясняется, вероятно, трудностью сближения соседних полимерных цепей до конфигурации, допускающей образование таких связей.

Поскольку количество образованных при окислении дополнительных связей стехиометрически связано с количеством ушедших во внешнюю цепь электронов (и количеством высвобождаемых при этом протонов), исследование зарядового баланса может дать информацию о степени дополнительной сшивки макроцепей. Такое исследование проводили методом потенциостатической поляризации покрытий рМР-I при наборе потенциалов  $E_i = \{0.4, 0.5 \dots 1.1 \text{ В}\}$ , ожидая после скачка потенциала достижения малых стационарных токов при каждом потенциале указанного диапазона. После окончания этого процесса потенциал переключался скачком на  $E_{ini} = 0 \text{ В}$ , после выдержки при этом потенциале делался следующий скачок к более высокому потенциалу  $E_{i+1}$ . После завершения каждого этапа потенциостатического окисления интегрированием хроноамперограммы определяли заряд  $Q^E$ , после чего регистрировали вольтамперограмму модифицированного покрытием электрода в диапазоне от -2 В до  $E$ . Поскольку определенная доля суммарного заряда превращения при потенциале  $E$  ( $Q^E$ ) расходуется на обратимое заряджение полимера  $Q_{rev}^E$  от  $E_{ini}$  до  $E$ , то  $Q^E = Q_{chem}^E + Q_{rev}^E$ , где заряд  $Q_{chem}^E$ , затраченный на необратимое образование ковалентных связей между порфиновыми циклами, рассчитывали, определяя  $Q_{rev}^E$  из результатов циклической вольтамперометрии интегрированием тока от  $E_{ini}$  до  $E$ . Получение покрытий рМР-I ( $M = \text{Co, Mn, Fe, Cu}$ ) осуществляли из рН<sub>2</sub>P-I методом электрохимически индуцированного ионного обмена в жестких условиях согласно таблице 4.2 (раздел 4.1.3.1). На рис. 4.25 показаны вольтамперограммы модифицированных покрытиями рМР электродов в процессе их ступенчатой трансформации по описанному выше алгоритму.

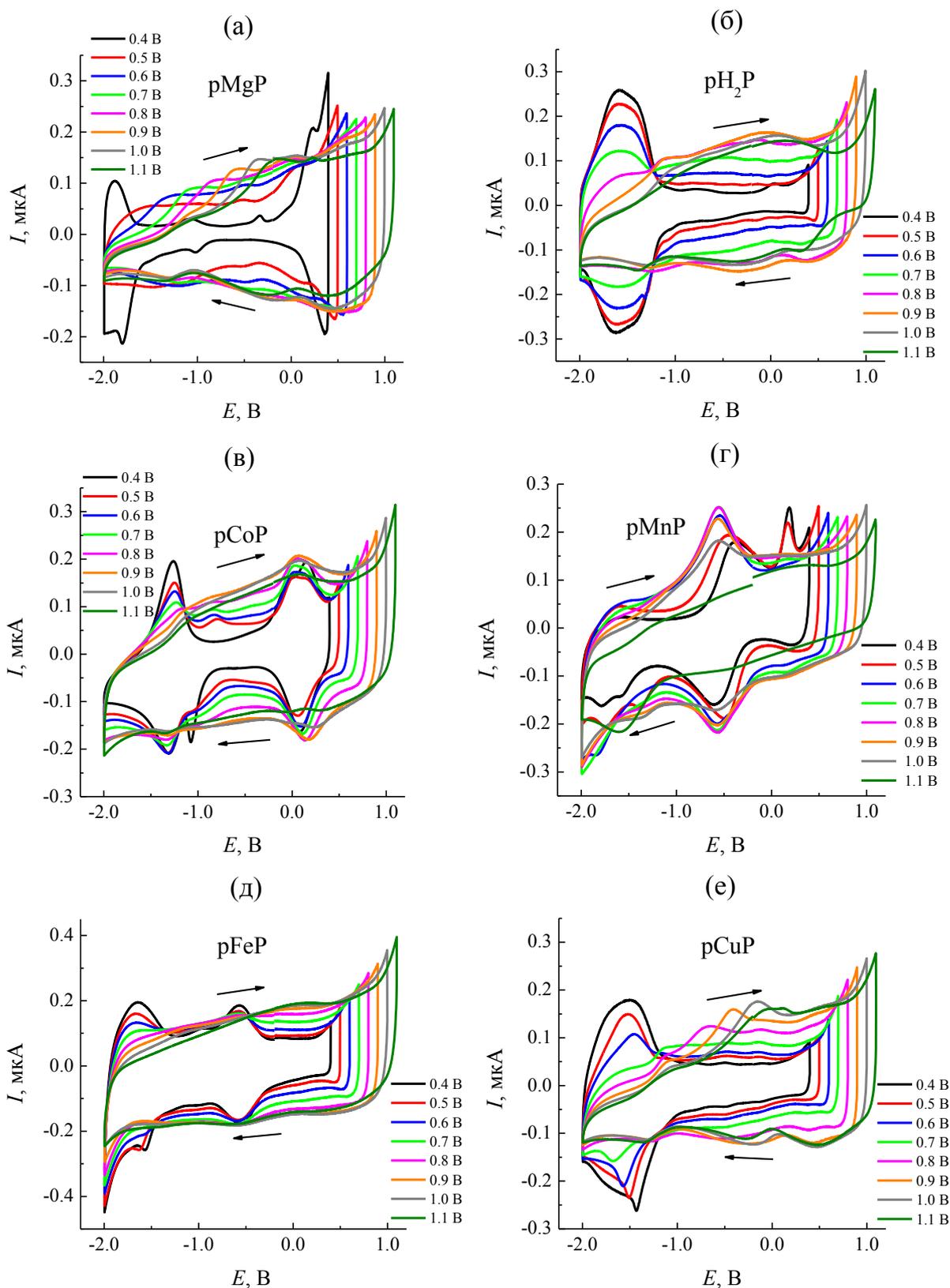


Рис. 4.25. ЦВА платинового электрода ( $S = 0.2 \text{ мм}^2$ ), модифицированного покрытием рМР-I ( $M = \text{Mg}$  (а),  $2\text{H}$  (б),  $\text{Co}$  (в),  $\text{Mn}$  (г),  $\text{Fe}$  (д),  $\text{Cu}$  (е)), в ацетонитрильном растворе  $0.1 \text{ М ТВАРФ}_6$  на различных этапах окислительной трансформации в рМР-II при потенциалах от  $0.4 \text{ В}$  до  $1.1 \text{ В}$ . Анодные пределы развертки ЦВА на серии этапов трансформации совпадают с набором потенциалов при потенциостатической обработке рМР-I. Заряд осаждения исходного рМР-I  $4 \text{ мКл/см}^2$ , скорость развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ . Покрытия рМР-I получены согласно таблице 4.2.

Наблюдаемое постепенное увеличение заряд-разрядных токов на всех ЦВА является общей чертой исследованных полипорфинов независимо от природы центрального атома. Последний, однако, вносит свою специфику, добавляя к заряду, переносимому от/на сопряженной  $\pi$ -электронной системы полипорфинового каркаса некоторую долю, связанную с редокс-переходами собственно центрального атома. Как и прогнозируется теоретическим моделированием электронной структуры сшитых порфиновых систем [213, 214], увеличение степени сшивки вызывает снижение (вплоть до полного исчезновения) ширины «запрещенной зоны» и связанную с этим частичную/полную делокализацию собственных редокс-переходов центральных атомов (по оси потенциалов), в конечном итоге приводя к схожей трапецевидной форме вольтамперограмм рМР-II (M = Mg, 2H, Co, Mn, Fe, Cu), окисленных при высоких потенциалах  $\sim 1$ В.

Представленная на рис. 4.26 зависимость рассчитанных значений заряда, израсходованного на необратимое окисление полимеров,  $Q_{\text{chem}}^E$ , от величины накладываемого потенциала, имеет схожий вид для всех изученных полимеров. Ее пересечение с горизонтальной пунктирной линией (обозначающей рассчитанный на основании результатов электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания заряд, эквивалентный удалению 4-х электронов от каждого полипорфинового звена) для металлопорфинов происходит в диапазоне потенциалов 0.9...1.0 В.

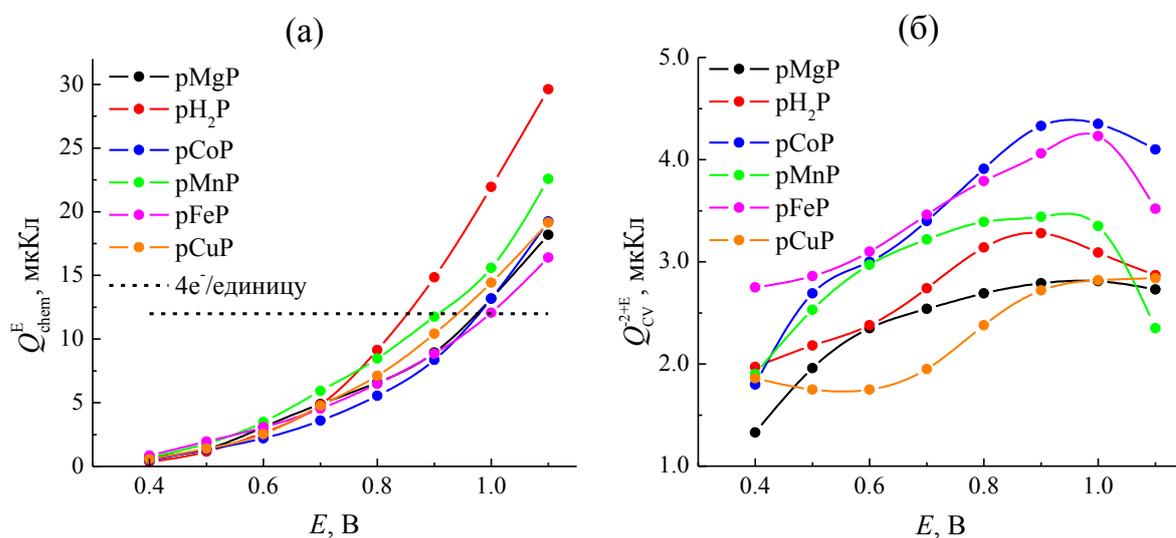


Рис. 4.26. Зарядовый баланс процессов потенциостатической трансформации рМР-I – рМР-II (M = Mg, 2H, Co, Mn, Fe, Cu) (а) и ЦВА с различным анодным пределом (б) в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Заряды  $Q_{\text{CV}}^{2+E}$  получены интегрированием кривых рис. 4.25.

Учитывая стехиометрическую связь между пропущенным зарядом и количеством возникших связей, можно сделать вывод, что при достижении потенциала около 0.9 – 1.0

В прошедший заряд окисления исходного полимера типа I соответствует заряду для формирования структуры типа «сшитая лента», в которой каждое мономерное звено связано с соседним тремя связями (рис. 4.24в). Очевидно предположить, что пропускаемый сверх этого заряд (при потенциале 1.1 В) расходуется на образование межмолекулярных сшивок, либо разрушение порфиновых циклов (так называемое «переокисление»). Снижение редокс-зарядов на рис. 4.26б свидетельствует в пользу последнего варианта.

Для обсуждения вопроса о структурах промежуточных состояний полимера в ходе его преобразования из рМР-I в рМР-II был проведен аналогичный эксперимент с порфиновым производным с инертными заместителями в положениях 5 и 15 макроцикла [9] (рис. 4.27).

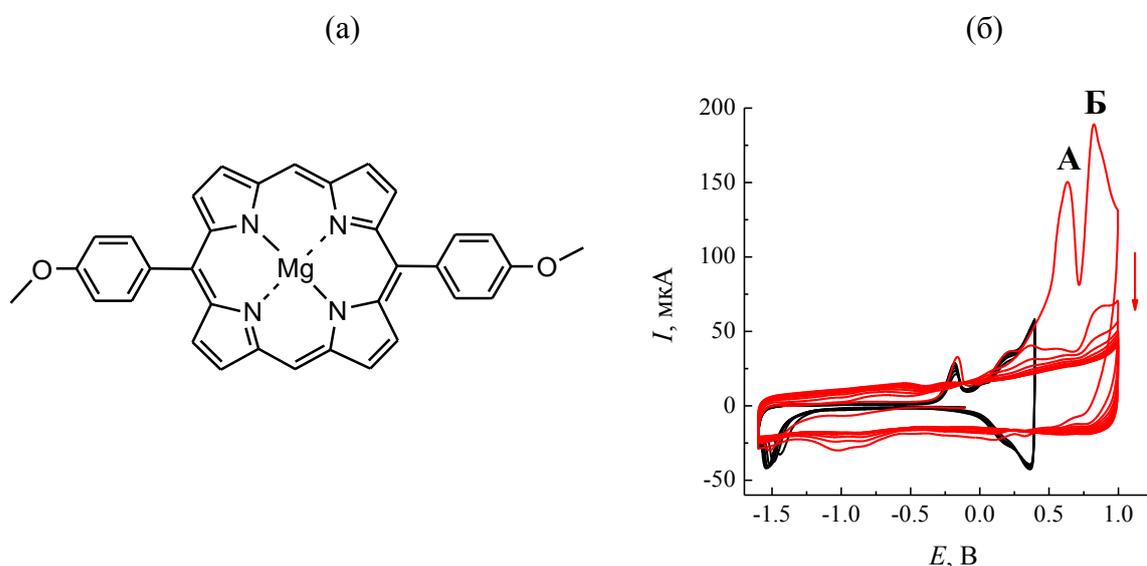


Рис. 4.27. (а) Структура молекулы 5,15-ди(*n*-метоксифенил)порфина магния; (б) ЦВА платинового электрода ( $S = 0.785 \text{ мм}^2$ ), модифицированного покрытием поли-5,15-ди(*n*-метоксифенил)порфина магния, в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Заряд осаждения покрытия 16 мКл/см<sup>2</sup>, скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

Электроокислением данного 5,15-ди(*n*-метоксифенил)порфина магния при низком потенциале было получено соответствующее покрытие типа I. После этого потенциал изменялся от 0 В до 1 В, что привело к аналогичной трансформации полимера из типа I в тип II (его редокс-отклик после окончания преобразования показан на рис. 4.27б). Как видно из вольтамперограммы в ходе преобразования, ток проходит через два узких анодных пика А и Б. Имеются два механизма, объясняющих это расщепление волны необратимого окисления полимера типа I, которые показаны на рис. 4.28. Левая ветвь этой схемы основана на гипотезе, что образования первой и второй  $\beta$ - $\beta$  связей различаются по энергии, так что сначала образуется по одной дополнительной связи (при потенциале А

пика на рис. 4.27б), тогда как образование еще одной связи между звеньями полимера происходит лишь при более высоком потенциале, отвечающем пику окисления Б.

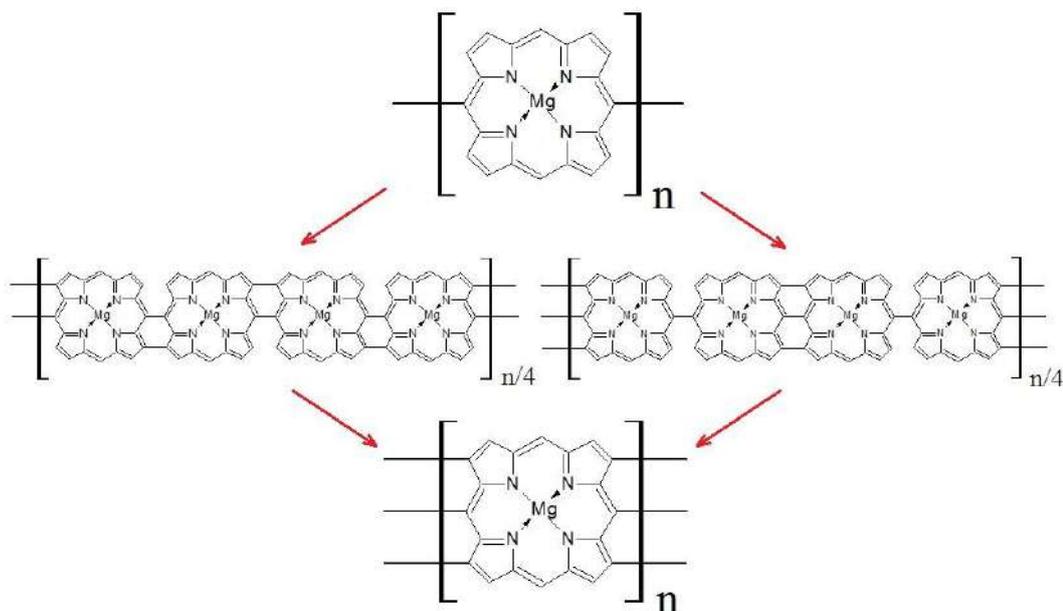


Рис. 4.28. Предполагаемые схемы окислительной трансформации рMgP-I в полимер с конденсированной структурой рMgP-II электроокислением первого при высоких значениях потенциала.

Хотя такой механизм выглядит интуитивно привлекательным, он оставляет без внимания стерическую проблему, связанную с атомами водорода (не показанными на рис. 4.28) у тех атомов углерода, между которыми должны будут образоваться  $\beta$ - $\beta$  связи. Из-за этих атомов Н соседние звенья полипорфина типа I вообще не могут лежать в одной плоскости из-за наложения атомов Н соседних макроциклов в плоской конфигурации. Эти атомы Н удаляются при переходе к типу II, что и позволяет последнему иметь совершенно плоскую конфигурацию. В то же время при образовании только одной  $\beta$ - $\beta$  связи между звеньями оставшаяся пара атомов Н (на месте будущей третьей связи) по-прежнему препятствует параллельному расположению соседних звеньев (при равновесных длинах двух уже образованных связей), а непараллельное расположение звеньев делает энергетику уже образованных связей невыгодной.

Поэтому заслуживает внимания альтернативное объяснение расщепления пиков окисления на рис. 4.27б, которое показано правой ветвью схемы на рис. 4.28. Этот механизм предполагает, что энергетически более выгодно образовать систему из трех одинарных связей не везде, а через одно звено. Образование таких же связей между остальными парами звеньев требует несколько большей энергии, что и приводит к расщеплению пиков окисления на рис. 4.27б.

В контексте этой проблемы были проанализированы спектры поглощения покрытий в УФ-видимом и ИК-диапазонах. На рис. 4.29 представлены спектры в

УФ-видимом диапазоне для безметаллического полипорфина и полиметаллопорфинов с различными металлами.

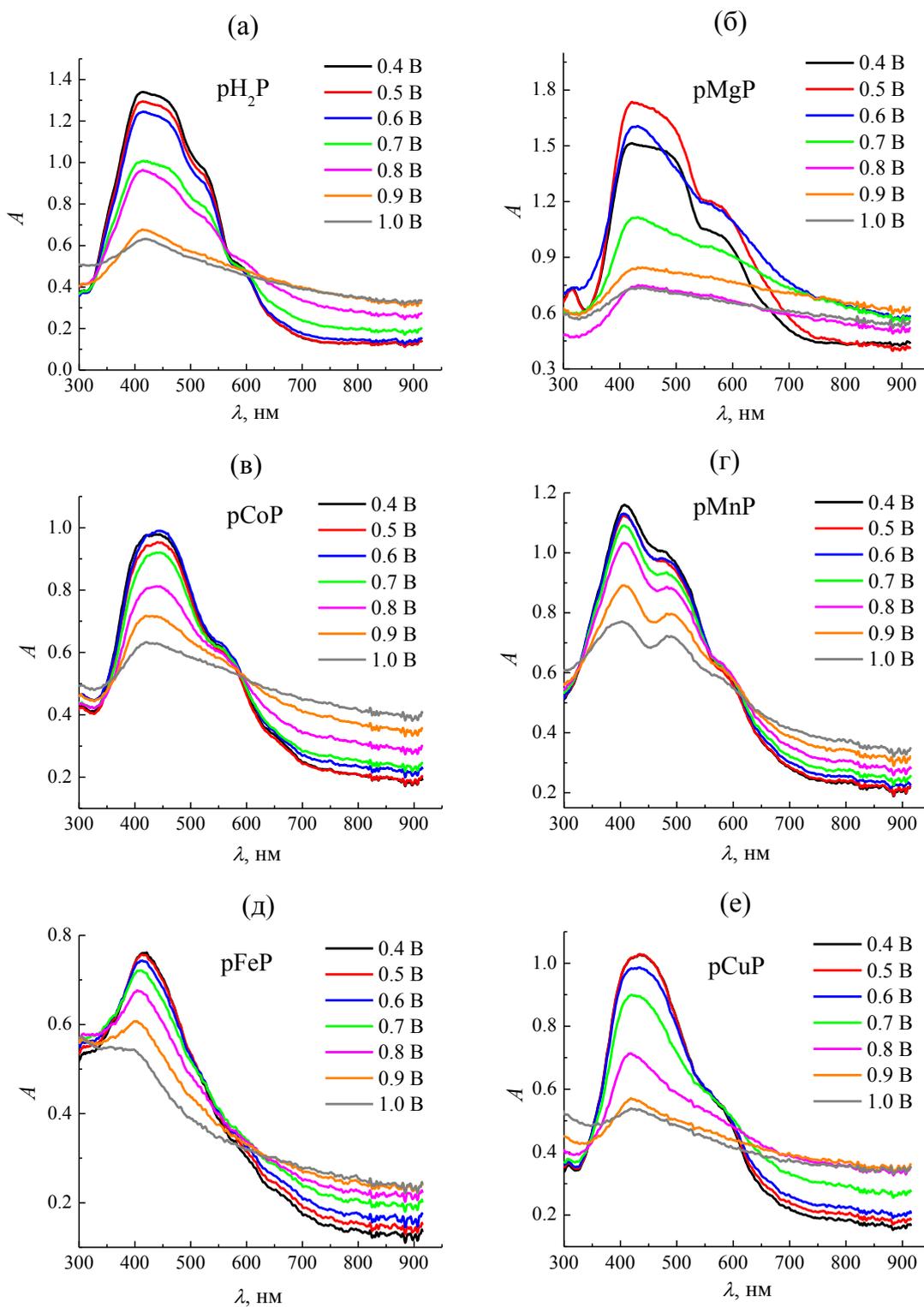


Рис. 4.29. Спектры поглощения в УФ-видимой области полипорфиновых покрытий типа I (черные линии) и спектры поглощения в процессе их окисления до типа II (остальные линии) на поверхности пластин ИТО: (а) рН<sub>2</sub>Р; (б) рМgР; (в) рСoР; (г) рMnР; (д) рFeР; (е) рCuР; заряд полимеризации исходного рМgР-I 15.3 мКл/см<sup>2</sup>. Покрытия рMP-I (M = Co, Mn, Fe, Cu) получены согласно таблице 4.2.

Как начальные спектры, относящиеся к полимерам типа I, так и последующие спектры, отвечающие их постепенному преобразованию в тип II, обладают сходными чертами для всех этих систем. Начальные спектры имели основную область поглощения в интервале от 300 до 600 – 650 нм. В ходе эволюции полимеров уменьшалось поглощение в указанной области, тогда как поглощение росло при длинах волн выше 600 – 650 нм и, видимо, ниже 300 – 350 нм (ниже 300 нм спектр покрытия не может быть измерен из-за сильного поглощения света подложкой ИТО). К концу преобразования в тип II спектры всех полимеров также имеют сходный вид: относительно однородное поглощение имеет место при всех длинах волн, с пологим максимумом в области 400 – 450 нм. С точки зрения электронной структуры такая эволюция спектра свидетельствует об усилении делокализации электронов из-за образования дополнительных связей, что приводит к более плоской структуре.

Сходные выводы можно сделать и на основе данных об эволюции ИК-спектров в ходе перехода типа I в тип II для этих полипорфинов (рис. 4.30), где даны также спектры олигомеров (MgP)<sub>n</sub>, рассчитанные квантовохимически.

Если основная область начальных спектров, отвечающих полимерам типа I, очень сходна со спектрами мономеров (с MgP для полиметаллопорфинов и с H<sub>2</sub>P для безметаллического полипорфина), а также с расчетными спектрами для *мезо-мезо* связанного димера, то образование в ходе окисления дополнительных связей приводит к постепенному ослаблению поглощения в этой области спектра и к появлению (с постепенным усилением) широких областей сильного поглощения для длин волн от 1100 до 1600 см<sup>-1</sup>.

В этом контексте обращает на себя внимание сходство этих спектров с теоретическими расчетами для зигзагообразного тримера (рис. 4.30а) в отличие от спектра линейного тримера, что может рассматриваться как возможность подобной нелинейной структуры у изучаемых полимеров. Наличие зигзагов внутри полимерных цепей могло бы объяснить и расщепление пика на рис. 4.27б.

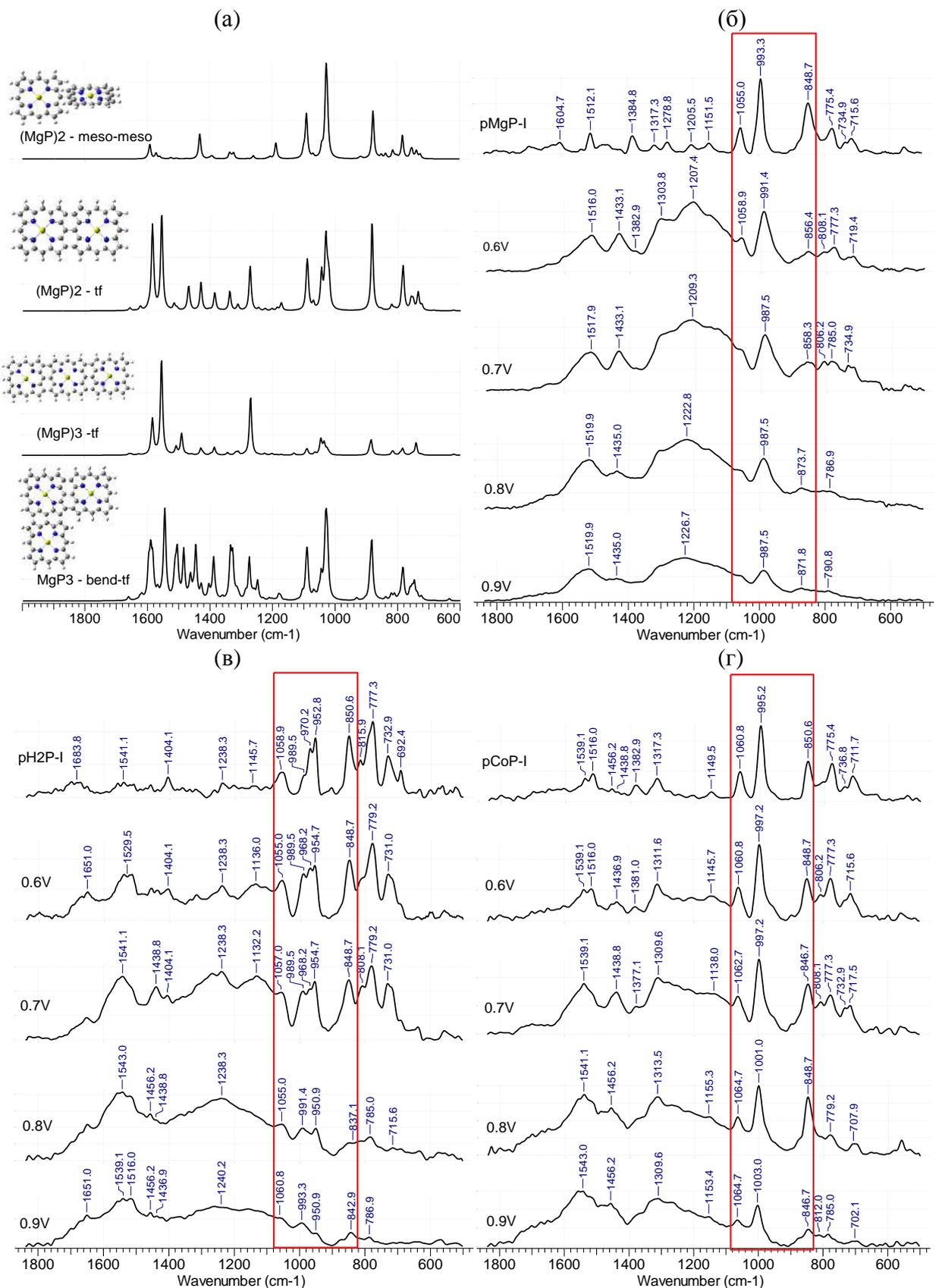


Рис. 4.30. Теоретически рассчитанные (а) и экспериментальные (б–г) участки ИК-спектров полипорфинов рМР-I (M = Mg (б), 2H (в), Co (г)) на различных этапах окислительной трансформации. На графиках (б–г), сверху вниз: спектр исходного покрытия рМР-I и его изменение после этапа потенциостатической трансформации при потенциалах 0.6 В, 0.7 В, 0.8 В и 0.9 В. Покрытие рСоР-I получено согласно таблице 4.2.

На рис. 4.31 представлены данные параллельных измерений тока и резонансной частоты колебаний кварца во время окислительного преобразования покрытия рMgP-I в тип II при циклировании с возрастающим анодным пределом. Следует сразу отметить, что ввиду малой массы протона расход заряда на образование дополнительных связей не приводит к заметному изменению массы покрытия. Поэтому ожидаемые изменения массы связаны с ионным обменом покрытия с раствором при его зарядении или разряде, накоплением или выбрасыванием раствора электролита, а также с возможной деградацией покрытия с потерей его частей.

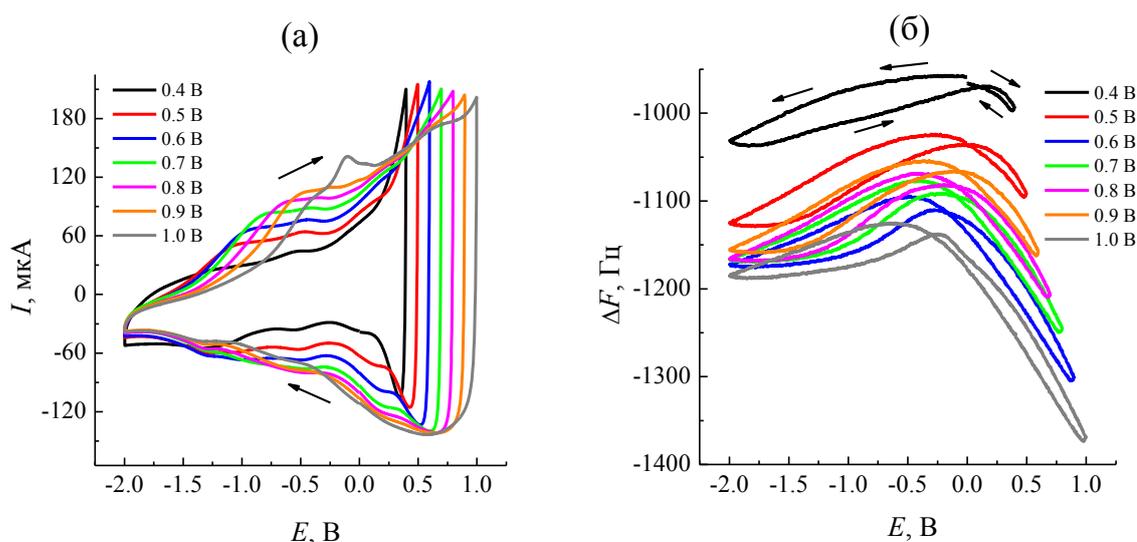


Рис. 4.31. (а) ЦВА нанесенного на кварцевый кристалл платинового электрода покрытия рMgP-I в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> на различных этапах окислительной трансформации в рMgP-II при потенциалах 0.4...1.0 В. Анодные пределы развертки потенциала на серии этапов трансформации совпадают с набором потенциалов при потенциостатической обработке рМР (рис. 4.25). Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>, скорость развертки потенциала 0.1 В/с. (б) Отвечающие соответствующим ЦВА сдвиги резонансной частоты кварцевого кристалла, регистрируемые параллельно с электрохимической поляризацией.

Так как уменьшение резонансной частоты кварца отвечает росту массы, минимальная масса на рис. 4.31 отвечает небольшим отрицательным потенциалам, т.е. нейтральному состоянию покрытия. В обе стороны от этой области масса возрастает, что обычно обусловлено входом противоионов для компенсации положительного или отрицательного заряжения покрытия. В этом контексте является неожиданным, что на рис. 4.31 изменения массы при развертке потенциала в отрицательную сторону практически не изменяются при переходе от покрытия типа I (где основная часть этого участка является неэлектроактивной, т.е. смещение потенциала не сопровождается переносом значительного заряда) вплоть до покрытия типа II (где покрытие уже обладает

высокой электроактивностью и электропроводностью, так что развертка потенциала связана с пропусканием значительного заряда). С другой стороны, амплитуда этого изменения массы сравнительно мала, так как частота колебаний составляет всего 70 – 80 Гц.

Существенно большая амплитуда изменения частоты наблюдается в области положительных потенциалов, где амплитуда растет в процессе эволюции покрытия. Данное изменение является закономерным, поскольку анодный предел каждого цикла смещается в отрицательную сторону, поэтому с ростом номера цикла зарядка и разряд покрытия требует все большего заряда, что и приводит к увеличению массы противозарядов – анионов, обмениваемых между покрытием и раствором. На рис. 4.32 были проведены аналогичные измерения, но для потенциостатического режима. Делались скачки потенциала от 0 В до различных положительных потенциалов и регистрировались параллельно анодный ток и изменение частоты кварца. И заряд покрытия, и его масса изменялись в положительную сторону.

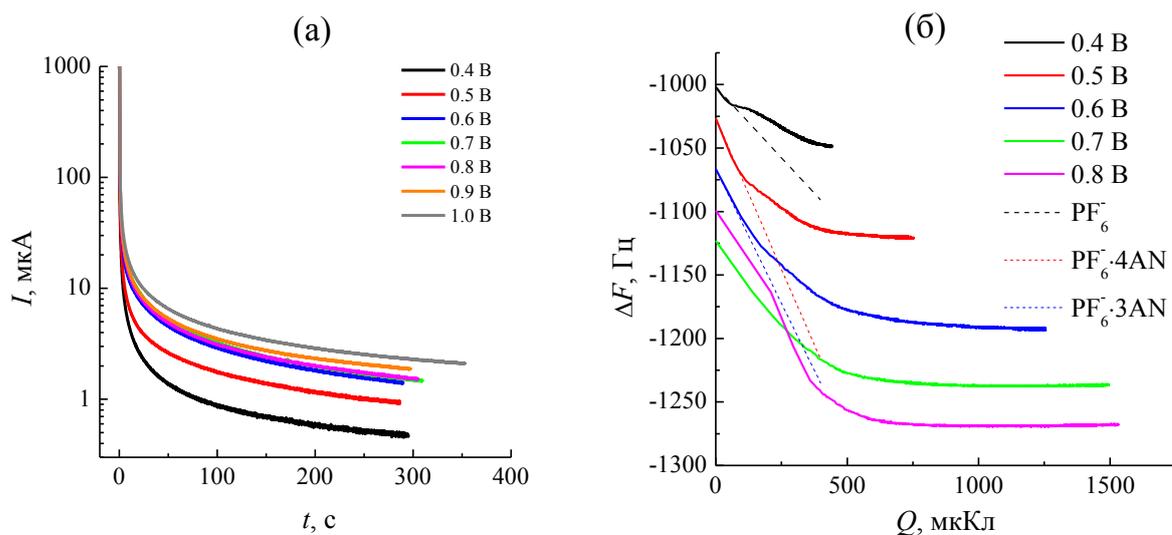


Рис. 4.32. (а) Потенциостатические хроноамперограммы нанесенного на кварцевый кристалл платинового электрода, модифицированного покрытием рMgP-I, в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРF<sub>6</sub> на различных этапах окислительной трансформации в рMgP-II при потенциалах 0.4...1.0 В. Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>. (б) Отвечающие соответствующим хроноамперограммам зависимости сдвига резонансной частоты кварцевого кристалла от величины пропущенного заряда (интегрирование кривых рис. 4.32а). Пунктиром показаны расчетные линии, отвечающие включению в состав покрытия PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-аниона с различным числом молекул растворителя.

Как видно из рис. 4.32б для соотношения «сдвиг резонансной частоты – заряд», начальный наклон в этих координатах растет с увеличением амплитуды скачка, и его величина становится намного больше величины, связанной с переносом в покрытие

компенсирующего заряд противоиона – аниона  $\text{PF}_6^-$ . Это означает, что начало окисления покрытия при высоких потенциалах вызывает сильное увеличение его массы за счет входа нейтрального раствора. Этот эффект, возможно, связан с образованием более жесткой структуры при образовании кратных связей между звеньями, что и приводит к необратимому увеличению и объема, и массы покрытия. Напротив, на более длительном интервале времени наклон этой зависимости сильно уменьшается, т.е. доминирующим процессом становится электрохимическое окисление покрытия, при котором масса практически не меняется. Кривые для кварцевого микробаланса других полипорфинов демонстрируют сходные черты (рис. 4.33).

Некоторые аномалии появляются на кривых для полипорфина кобальта, где для исходного покрытия типа I в области обоих редокс-переходов центрального иона резко изменяются наклоны изменения массы с потенциалом. По мере преобразования покрытия в тип II на вольтамперограмме практически исчезает пик тока, связанный с редокс-переходом  $\text{Co(II)/Co(I)}$ , и одновременно исчезает указанное резкое изменение наклона на зависимости сдвига резонансной частоты от потенциала. Однако катион металла по-прежнему находится внутри макроцикла, что следует из сохранения его редокс-пика для перехода  $\text{Co(II)/Co(III)}$ , а также изменения наклона кривой «сдвиг резонансной частоты – потенциал» при том же потенциале. Таким образом, можно сделать предварительное заключение, что переход  $\text{Co(II)/Co(I)}$  по какой-то причине перестает происходить при переходе покрытия в состояние типа II.

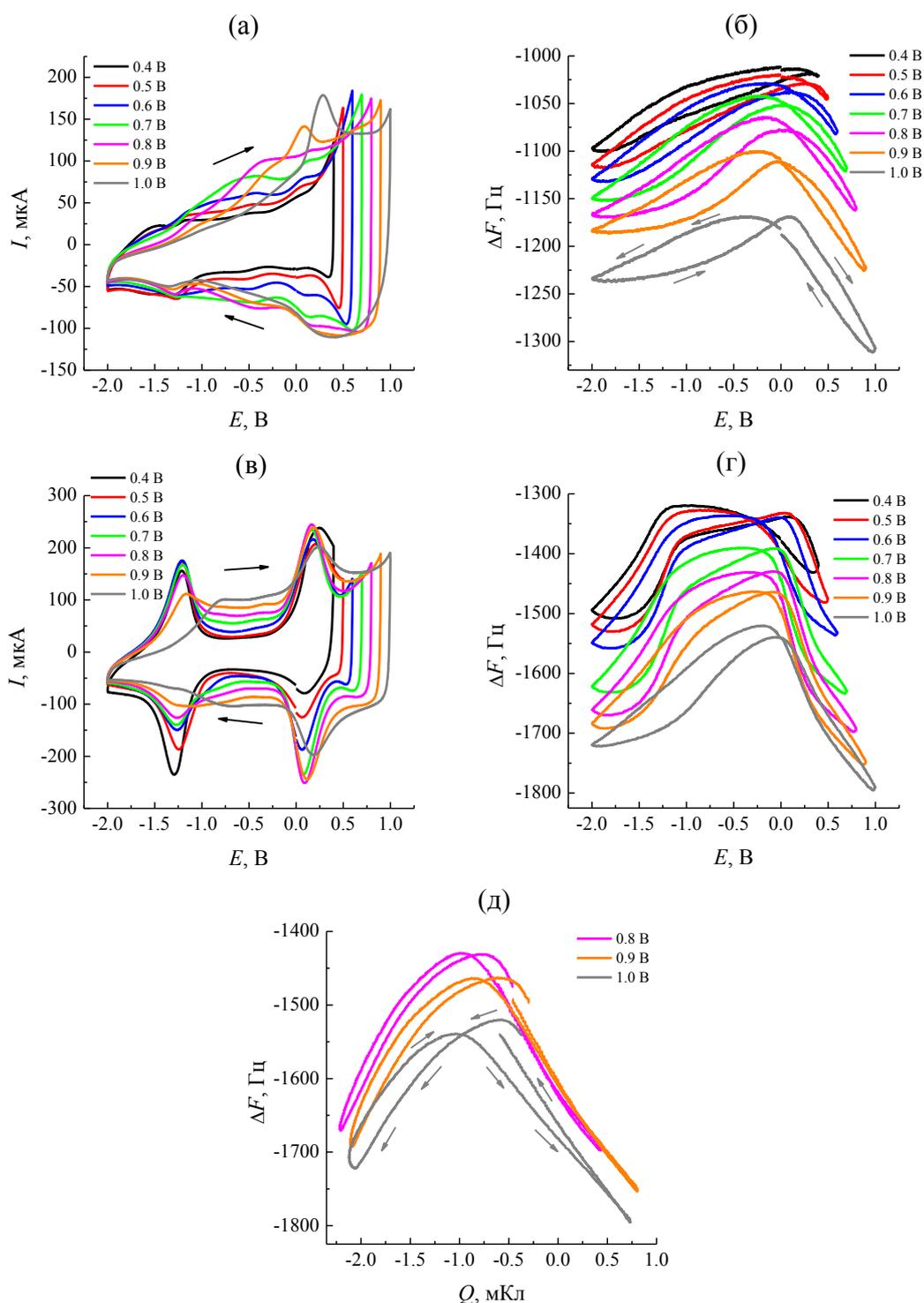


Рис. 4.33. (а, в) ЦВА нанесенного на кварцевый кристалл платинового электрода, модифицированного покрытием  $rH_2P-I$  (а),  $rCoP-I$  (в) в ацетонитрильном растворе  $0.1 M TBAPF_6$  на различных этапах окислительной трансформации в  $rH_2P-II$  и  $rCoP-II$  при потенциалах  $0.4 \dots 1.0 V$ . Анодный предел развертки ЦВА на каждом этапе трансформации совпадает с потенциалом предварительной потенциостатической обработки. Заряд осаждения исходного  $rMgP-I$   $5 \text{ мКл/см}^2$ , скорость развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ . (б, г) Отвечающие соответствующим по цвету ЦВА сдвиги резонансной частоты кварцевого кристалла, регистрируемые параллельно с электрохимической поляризацией для  $rH_2P$  (б) и  $rCoP$  (г). (д) Сдвиги резонансной частоты нанесенного на кварцевый кристалл платинового электрода, модифицированного покрытием  $rCoP-I$ , в зависимости от пропущенного через электрод заряда в режиме ЦВА (пересчет данных рис. 4.33в, г для  $0.8, 0.9$  и  $1.0 V$ ).

### 4.3. Электропроводность полипорфиновых и полиметаллопорфиновых пленок

Электропроводность покрытий является одной из их важнейших характеристик. Данную характеристику определяли в процессе окислительного преобразования различных полипорфиновых покрытий из типа I в тип II. Методические аспекты подготовки и проведения процедуры изложены в разделе 2.4.5. На рис. 4.34 показаны измерения суммарного сопротивления «покрытие – раствор» для различных полипорфинов во время их окисления в тип II.

Для всех представленных систем наблюдаются сходные закономерности. Все исходные полипорфины типа I обладают высоким сопротивлением (несмотря на малую толщину) в области, где они являются неэлектроактивными, тогда как их сопротивление резко падает при приближении потенциала к областям *p*- и *n*-допирования. При наложении окислительного потенциала свыше 0.4 В сопротивление быстро падает, и при достижении потенциала около 0.9 – 1.0 В все покрытия становятся настолько проводящими, что суммарное сопротивление становится близким к сопротивлению раствора во всем интервале потенциалов шириной около 3 В.

Спецификой поведения в зависимости от природы центрального иона являются величины исходных сопротивлений для покрытий типа I (которые различаются в несколько раз, например, очень велики для полипорфинов Co и Mn) и скорость убывания сопротивления в зависимости от наложенного окислительного потенциала. Очень важным результатом является обнаружение *увеличения сопротивления* при потенциале, превышающем 1.0 В, которое наблюдается для всех полипорфинов (рис. 4.34). Это доказывает, что при таких потенциалах начинается необратимая деградация этих полимеров. На рис. 4.35 для полипорфинов типа I и II показаны *удельные электропроводности* в широком интервале потенциалов, полученные на основе описанной в работе [196] теории.

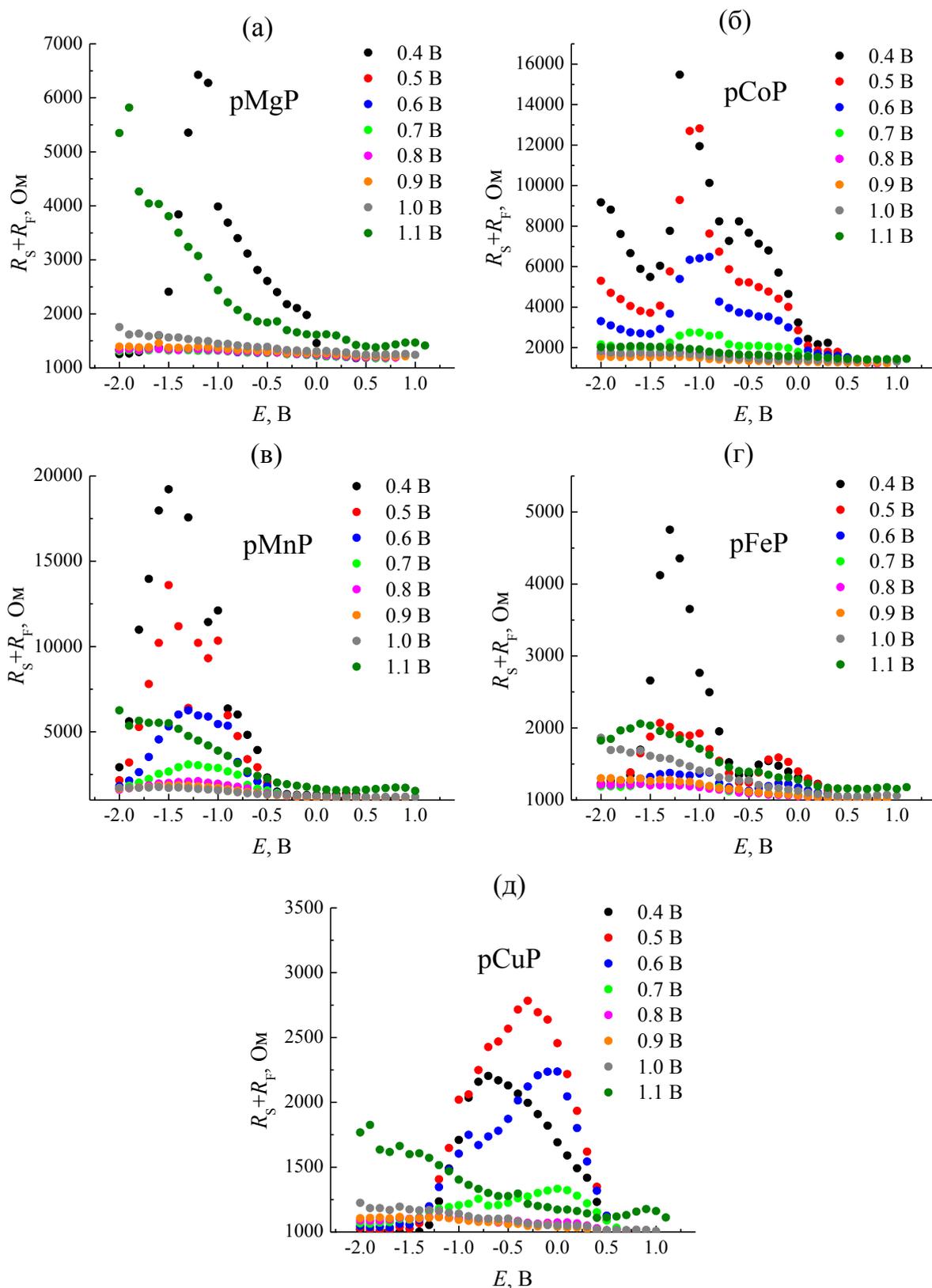


Рис. 4.34. Результаты измерения суммарного сопротивления  $R_F$  покрытий рМР и раствора  $R_s$  (ацетонитрильный раствор 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>), выполненного методом скачка потенциала для рМgP-I (а), рCoP-I (б), рMnP-I (в), рFeP-I (г), рCuP-I (д). Покрытия нанесены на платиновый электрод ( $S = 0.2 \text{ мм}^2$ ), заряд осаждения исходного рМgP-I 4 мКл/см<sup>2</sup>. Набор кривых для каждого рМР отвечает различным потенциалам потенциостатической трансформации в рМР-II. Покрытия рМР-I ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) получены согласно таблице 4.2.

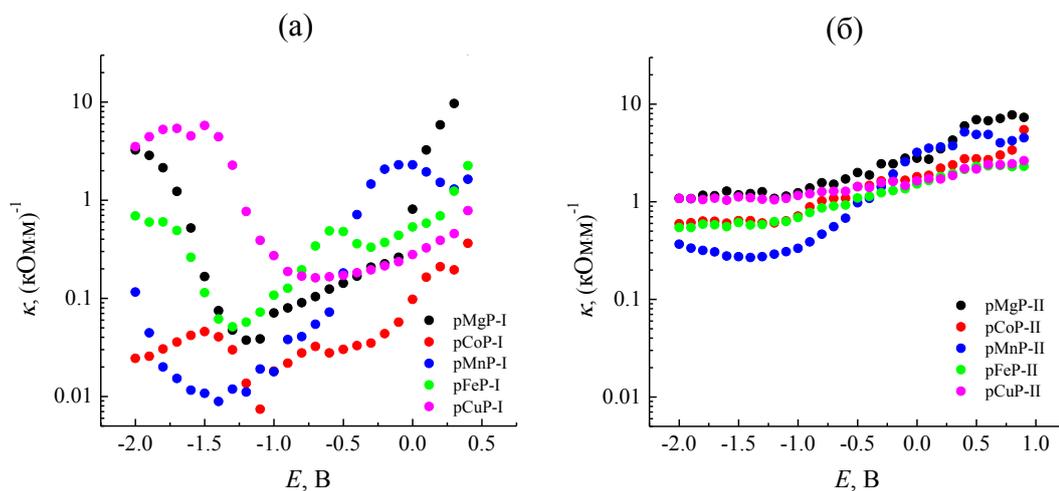


Рис. 4.35. Зависимость удельной электропроводности покрытий рМР-I (а) и рМР-II (б) от потенциала, полученная в результате обработки данных рис 4.34 согласно теоретическим положениям [196].

Неожиданным в представленных зависимостях является контраст между широким разбросом данных для удельной электропроводности у полимеров типа I и поразительным совпадением ее (в пределах одного порядка по величине) у всех полипорфинов типа II.

#### 4.4. Выводы

1. Введение центрального иона в полученное демеаллированием рMgP-I покрытие рН<sub>2</sub>P-I препаративной обработкой солями металлов приводит к получению близких по строению полипорфинов рМР-I, сохраняющих структуру макроцепей исходного рMgP-I. При этом удается подобрать условия, в которых загрязнение покрытия продуктами гидролиза солей, а также нарушение адгезии и сплошности электроактивного слоя отсутствуют. При этом данный подход не лишен недостатков, основными среди которых являются длительность процесса, высокая температура и вытекающие из этого повышенные требования к термической стабильности подложки, а также ограничения на площадь образца.

2. Металлирование безметаллического полипорфина рН<sub>2</sub>P-I методом электрохимически индуцированного ионного обмена как в жестких, так и в мягких условиях представляет эффективную процедуру, которая позволяет вводить катионы различных металлов внутрь макроциклов полимера, сохраняя его молекулярную структуру. Предложенный подход позволяет получать свободные от продуктов гидролиза солей покрытия при комнатных температурах. Процедура эффективна для тонких полипорфиновых покрытий, для толстых процесс металлирования не проходит до конца.

3. Окислительная трансформация полиметаллопорфиновых покрытий приводит к образованию конденсированных металлопорфиновых макроцепей типа «сшитая лента», имеющих три ковалентные связи между соседними циклами.

## Глава 5. Использование полиметаллопорфиновых покрытий для потенциальных практических приложений

### 5.1. Полипорфиновые пленки в качестве псевдоемкости суперконденсаторов

#### *Емкостные характеристики полипорфинов со шитой структурой*

Как было показано ранее, полипорфиновые покрытия типа II, рMP-II (M = Mg, 2H, Co, Mn, Fe, Cu), характеризуются уникально широкой среди всех известных сопряженных полимеров областью электроактивности, достигающей 3 В. Это создает перспективы их практического применения в качестве модификаторов для электродов электрохимических суперконденсаторов. В связи с этим представляет интерес определить удельные емкостные характеристики данных материалов, а также выявить факторы, способствующие их улучшению.

Для определения удельной емкости покрытий на основе сопряженных полимеров обычно оценивают количество наносимого на электрод модификатора косвенными методами. Применение метода электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания в процессе осаждения исходного рMgP-I, а также на этапах его последующей химической и электрохимической поляризации позволяет непосредственно определить массу нанесенных покрытий на разных стадиях трансформации. С учетом данных электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания для полипорфинов рMP-II и на основе результатов ЦВА в ацетонитрильном растворе 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> по формуле 5.1 были вычислены значения удельной емкости и ее зависимости от анодного предела развертки потенциала (катодный предел составлял -2 В). Для этого полученные полипорфиновые покрытия типа I, рMP-I (M = Mg, 2H, Co, Mn, Fe, Cu), подвергали сначала потенциостатической обработке при потенциалах от 0.4 до 1.1 В с шагом в 0.1 В, затем регистрировали после каждого потенциостатического выдерживания редокс-отклик, ограничивая анодный предел развертки потенциала величиной, накладываемой при потенциостатической обработке. Результаты представлены на рис. 5.1а.

$$C_{\text{int}} = \frac{Q_{\text{redox}}}{(E_{\text{an}} - E_{\text{cat}}) \times \Delta m_{\text{pMP-II}}}, \quad (5.1)$$

где  $C_{\text{int}}$  - удельная интегральная емкость электрода;

$Q_{\text{redox}}$  - полусумма зарядов, полученных интегрированием катодной и анодной ветвей ЦВА,  $Q_-$  и  $Q_+$ ;

$\Delta m_{\text{pMP-II}}$  - экспериментально определенная масса осажденного полимера;

$E_{\text{an}}$  - анодный предел развертки потенциала;

$E_{\text{cat}}$  - катодный предел развертки потенциала

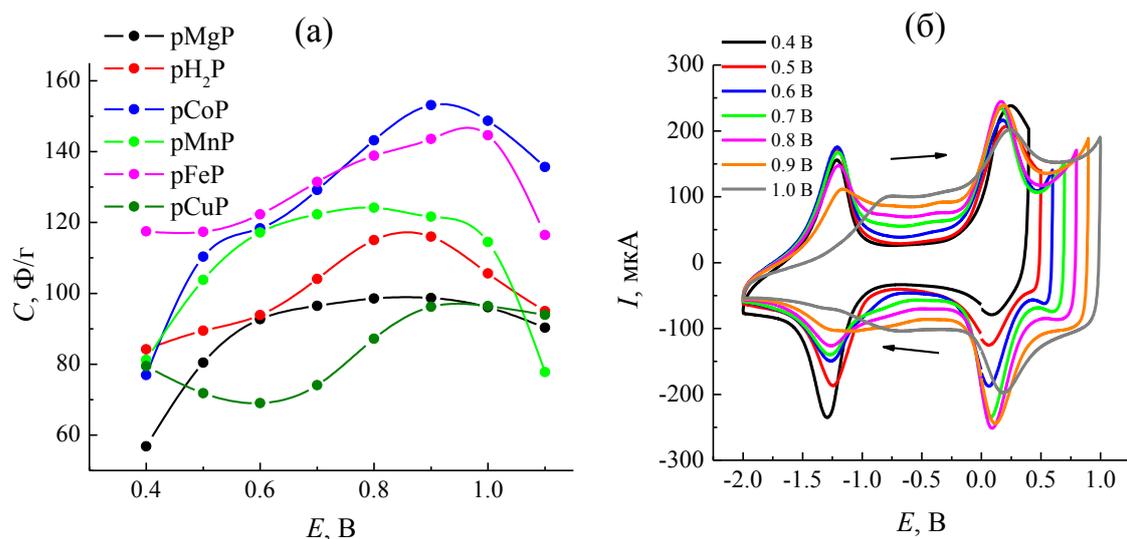


Рис. 5.1. (а) Зависимость удельной емкости от потенциала для покрытий рМР ( $M = \text{Mg}, \text{2H}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ), трансформированных потенциостатически при потенциалах 0.4...1.1 В. Данные получены в результате обработки ЦВА модифицированных электродов в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с; (б) ЦВА нанесенного на кварцевый кристалл платинового электрода, модифицированного покрытием рСоР-I, в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> на различных этапах окислительной трансформации в рСоР-II при потенциалах 0.4...1.0 В. Анодный предел развертки ЦВА на каждом этапе трансформации совпадает с потенциалом предварительной потенциостатической обработки. Заряд осаждения исходного рМгР-I 5 мКл/см<sup>2</sup>, скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

Максимальные значения удельной емкости для всех исследованных полиметаллопорфинов получены при ограничении анодного предела разветки на уровне 0.9..1.0 В, а наиболее высоким численным значением характеризуется полипорфин кобальта рСоР-II, продемонстрировавший 153 Ф/г в диапазоне потенциалов 2.9 В с перезарядкой в течение 2.9 с (скорость развертки 0.1 В/с).

Судя по форме ЦВА кривой (рис. 5.1б) данные параметры ограничены сверху довольно низкой электроактивностью рСоР-I (как, впрочем, и остальных рМР) при отрицательных потенциалах, близких к катодному пределу. Поскольку структура рСоР-II близка с таковой для рМгР-II, а наблюдаемое снижение электроактивности вблизи катодного предела является общей чертой всех рМР-II, для анализа эффекта были проведены комбинированные исследования заряд-разрядных процессов рМгР-II в ацетонитрильных растворах различных солей (TEABF<sub>4</sub>, ТВАРФ<sub>6</sub>, гексафторфосфата лития (LiPF<sub>6</sub>)) методом ЦВА и методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (рис. 5.2).

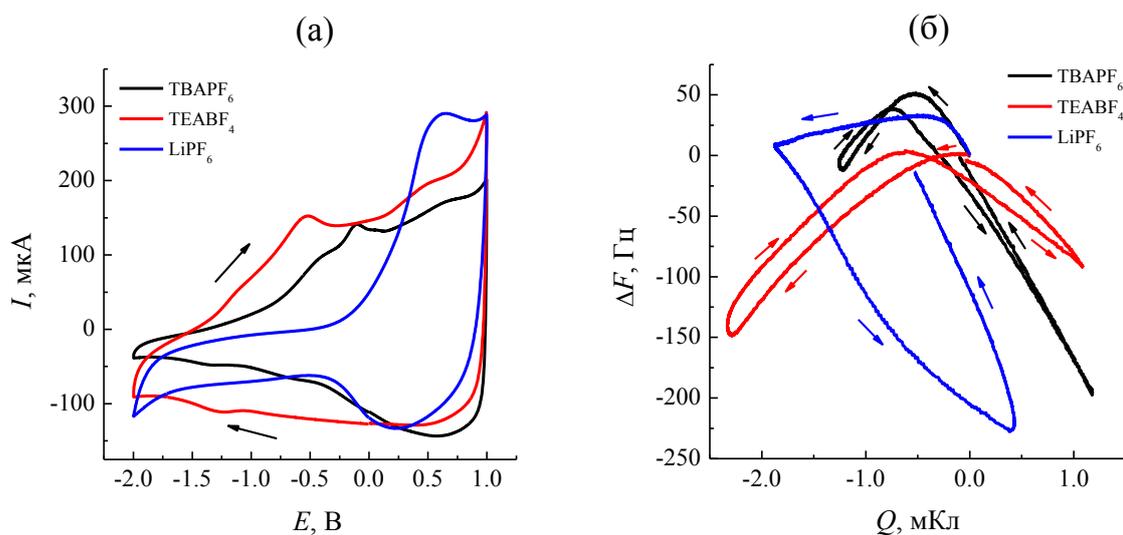


Рис. 5.2. (а) ЦВА нанесенного на кварцевый кристалл платинового электрода, модифицированного покрытием рMgP-II, в ацетонитрильных растворах различных солей (концентрация соли 0.1 М): черная линия –  $\text{TBAPF}_6$ , красная –  $\text{TEABF}_4$ , синяя –  $\text{LiPF}_6$ . Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>, скорость развертки потенциала 0.1 В/с. (б) Отвечающие ЦВА зависимости сдвига резонансной частоты кварцевого кристалла от величины пропущенного заряда (интегрирование кривых рис. 5.2а).

Из результатов, показанных на рис. 5.2, следует, что зарядовый баланс в  $\text{TBAPF}_6$  смещен в сторону аниона, т.е. относительные 75 % накапливаемого покрытием заряда компенсируются потоками анионов из электролита в покрытие полимера и обратно. Замена иона  $\text{TBA}^+$  на ион лития, имеющий существенно меньший ионный радиус, еще сильнее ухудшает ситуацию – внедрение катиона лития при отрицательном зарядении полимера протекает необратимо, в результате чего при смене направления развертки на положительное не наблюдается разрядных (анодных) токов и снижения массы покрытия. Использование же наиболее широко применимого в качестве электролита  $\text{TEABF}_4$  приводит к максимальной сбалансированности процессов зарядо- и массообмена, в результате чего количество переносимого заряда за цикл увеличивается на 40 %. Аналогичный эксперимент на покрытии рCoP-II полностью воспроизводит обнаруженную тенденцию (рис. 5.3), а в количественном выражении приводит к еще большему эффекту – удельная интегральная емкость возрастает в 1.5 раза.

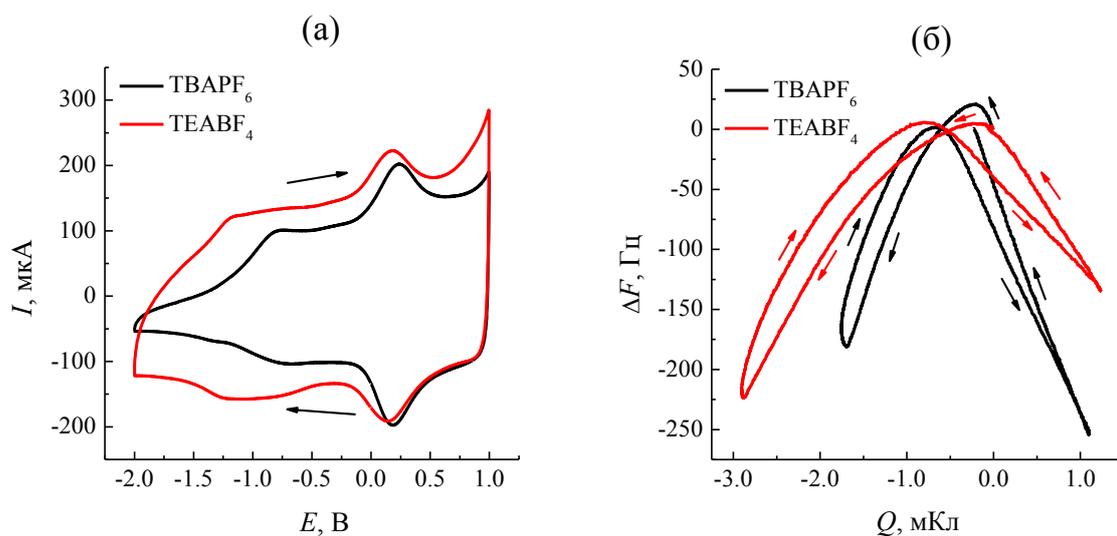


Рис. 5.3. (а) ЦВА нанесенного на кварцевый кристалл платинового электрода, модифицированного покрытием рСоР-II, в ацетонитрильных растворах различных солей (концентрация соли 0.1 М): черная линия –  $\text{TBAPF}_6$ , красная –  $\text{TEABF}_4$ . Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>, скорость развертки потенциала 0.1 В/с, кобальт введен по условиям таблицы 4.2 (см. раздел 4.1.3.1). (б) Отвечающие ЦВА зависимости сдвига резонансной частоты кварцевого кристалла от величины пропущенного заряда (интегрирование кривых рис. 5.3а).

Таким образом можно заключить, что в результате проведенных исследований емкостных характеристик рMP-II ( $M = \text{Mg}, 2\text{H}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) установлено, что наилучшими параметрами обладает полипорфин кобальта с молекулярной структурой типа «сшитая лента», в ацетонитрильном растворе продемонстрировавший удельную интегральную емкость 229 Ф/г в диапазоне потенциалов 2.9 В.

Отметим, что здесь и далее в этой главе удельная емкость оценивается в расчете на массу электроактивного покрытия, а не на массу электрода, как это принято для двойнослойных электрохимических суперконденсаторов.

#### *Электроосаждение полипорфина магния в пористый носитель*

С целью дальнейших испытаний в симметричном суперконденсаторе было необходимо получить полипорфиновое покрытие на развитой поверхности углеродного носителя. На рис. 5.4а, б показано фото и схема установки оригинальной конструкции [215], которая была использована для электрополимеризации MgP на поверхности и в порах углеродного носителя – углеродной бумаги марки TGP-H-060 (Toray), имеющей негидрофобизированную поверхность  $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$  и толщину 0.19 мм. Функциональными элементами установки являются (рис. 5.4б): токоподвод (1), углеродная бумага (2), рабочая камера цилиндрической формы (3), прижимная гайка, ион-металлический электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (4), вспомогательный электрод (5). Вспомогательный электрод изготовлен из платиновой проволоки и отделен от камеры рабочего электрода пористой перегородкой из спеченного стекла. В процессе электрополимеризации рабочая камера (б)

заполняется раствором мономера – MgP концентрации 0.5...2 мМ, фонового электролита ТВАРФ<sub>6</sub> концентрации 0.1 М, лутидина концентрации 1.5 мМ в АН. При помощи поршня (7), эксцентрика (8) и электродвигателя осуществляется прокачка раствора электролита (в периодическом режиме) через поляризуемый рабочий электрод. Это позволяет добиваться равномерного распределения полимера по поверхности волокон углеродной бумаги. Полипорфины на углеродной бумаге металлизировались согласно процедуре препаративной обработки (таблица 4.1 раздела 4.1.2), редокс-отклик полученных полиметаллопорфинов на поверхности углеродной бумаги показан на рис. 5.4в.

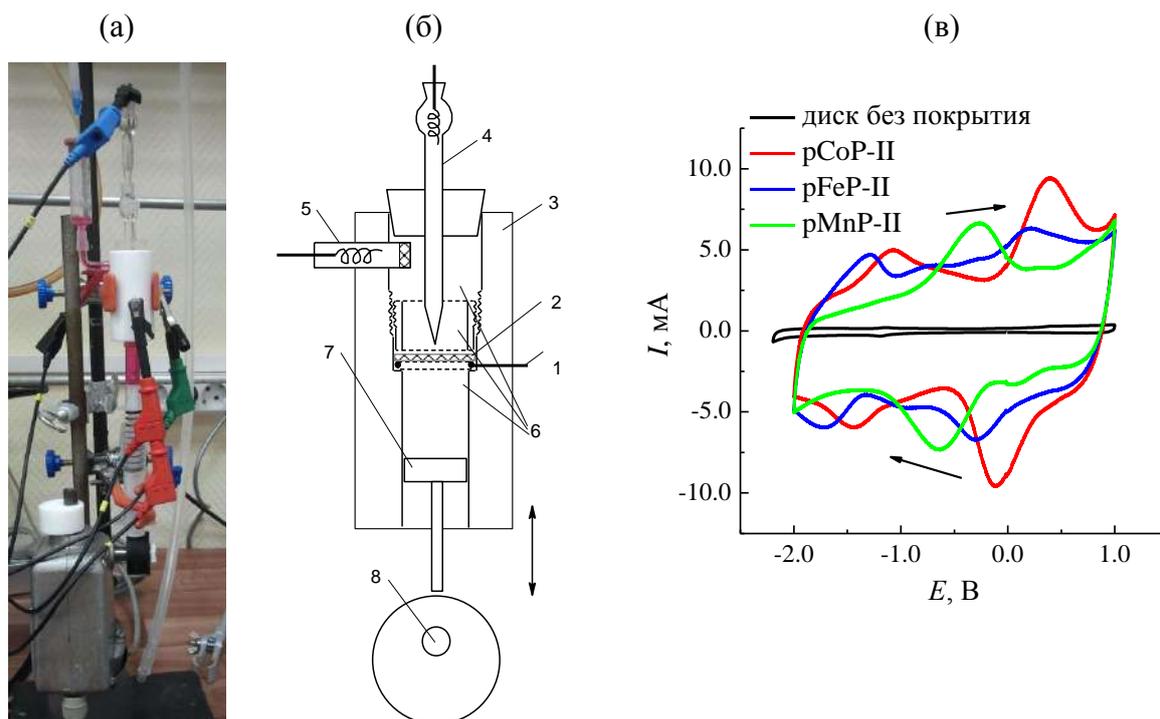


Рис. 5.4. (а, б) Фото (а) и схема (б) установки для электрополимеризации MgP на поверхности и в порах углеродной бумаги. (в) ЦВА диска из углеродной бумаги ( $d = 1.6$  см,  $S_{\text{геом}} = 3.08$  см<sup>2</sup>) без покрытия и модифицированного покрытиями рMP-II ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) в ацетонитрильном растворе 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>. Заряд осаждения исходного рMgP-I для всех рMP-II 0.58 Кл/см<sup>2</sup>. Трансформация проводилась в гальваностатическом режиме при наложении тока величиной 2 мА до потенциала 1.0 В. Скорость развертки потенциала 0.01 В/с.

На основании рис. 5.4в для дальнейших испытаний в симметричном суперконденсаторе был выбран полипорфин кобальта типа II (pCoP-II), как имеющий наиболее высокий редокс-заряд. Симметричная ячейка для измерения емкостных характеристик и ресурсных испытаний показана на рис. 5.5. Электроды для ячейки симметричного суперконденсатора готовили вырезанием из диска углеродной бумаги, подвергавшегося процедуре электрополимеризации с прокачкой на установке (рис. 5.4а, б) и препаративной обработке (по условиям таблицы 4.1 раздела 4.1.2), так что количество и качество находящегося в них полипорфинового металлокомплекса было одинаковым.



Рис. 5.5. Фото установки для испытаний модифицированных рСоР-II углеродных электродов в симметричном суперконденсаторе.

На рис. 5.6 показана вольтфарадная зависимость, получаемая на ячейке симметричного суперконденсатора, заполненной ацетонитрильным раствором 0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, а также зависимость заряд-разрядных токов от скорости развертки в удвоенном диапазоне напряжений (с перезарядкой). При использовании пористой подложки масса наносимого на нее полипорфина оказывается достаточно большой, поэтому для ее определения вместо пьезокварцевого микровзвешивания применяли обычные гравиметрические процедуры на аналитических весах.

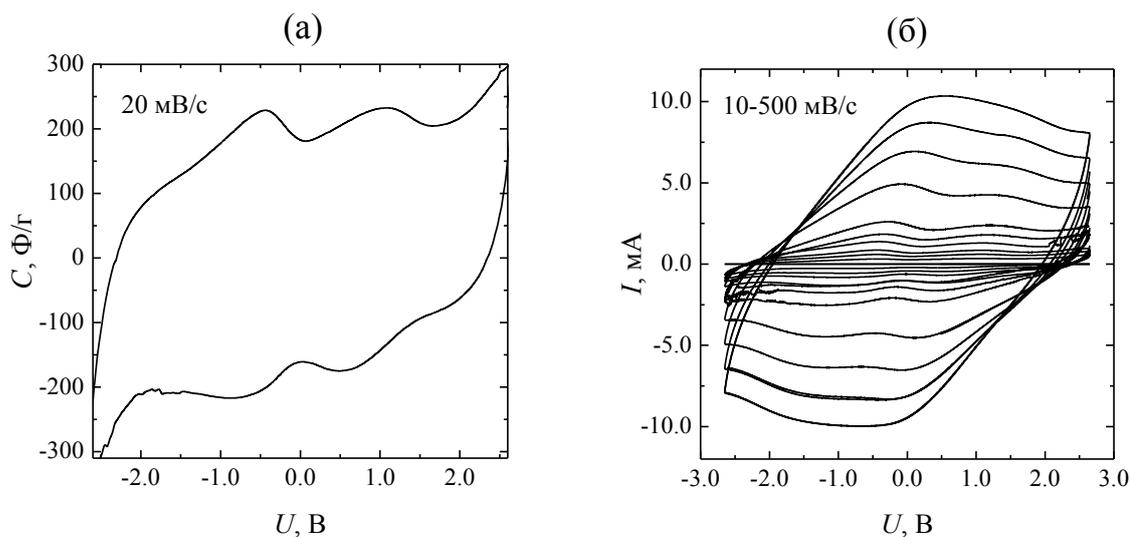


Рис. 5.6. Результаты электрохимических измерений на ячейке симметричного суперконденсатора с рСоР-II псевдоемкостью в режиме циклирования потенциала в пределах от -2.7 до 2.7 В: (а) вольтфарадная зависимость, скорость развертки потенциала 0.02 В/с; (б) вольтамперная зависимость для набора скоростей развертки потенциала в диапазоне от 0.01 до 0.5 В/с.

Диапазон потенциалов выбрали на основании гальваностатических заряд-разрядных экспериментов с разным значением тока (рис. 5.7а), в ходе которых при помощи электрода сравнения регистрировали величины потенциала каждого электрода (рис. 5.7б). На симметричном суперконденсаторе не удается реализовать весь диапазон потенциалов редокс-активности рСоР-II ввиду асимметрии ее распределения относительно

среднего значения потенциала. В результате при заряджении ячейки потенциал отрицательного электрода смещается сильнее (рис. 5.7б, пунктирная красная линия), выходя за катодный предел окна электрохимической стабильности системы. Чтобы оставаться в его пределах, полное напряжение на ячейке не должно превышать 2.7 В.

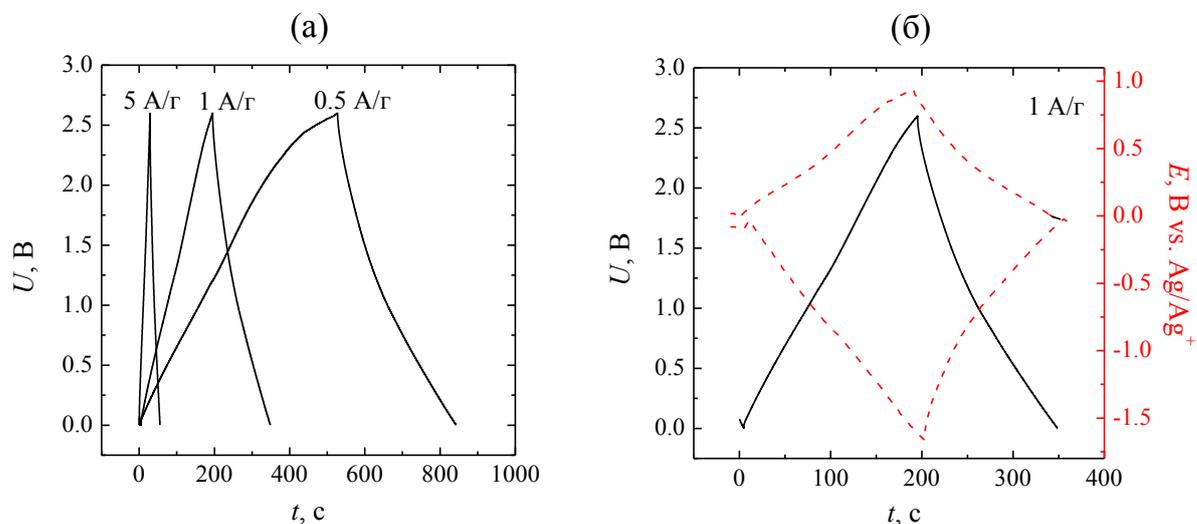


Рис. 5.7. (а) Зависимости напряжения от времени, полученные на ячейке симметричного суперконденсатора с рСоР-II псевдоемкостью в ходе заряд-разрядного цикла при различной величине тока (на графике указаны значения, нормированные на массу полимера рСоР-II, находящегося в двух электродах ячейки). (б) Зависимость потенциала каждого из двух электродов от времени в ходе заряд-разрядного цикла при значении тока  $\pm 1$  А/г, измеренного относительно ион-металлического  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  электрода сравнения, введенного в одно из электродных полупространств ячейки (рис. 5.5).

По результатам проделанных гальваностатических измерений на токах от 0.5 до 10 А/г были рассчитаны удельные характеристики симметричного суперконденсатора на основе полипорфина кобальта рСоР-II в расчете на массу полимера (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Удельные характеристики ячейки симметричного суперконденсатора с электродами из углеродной бумаги TGH-060, модифицированной рСоР-II.

$i$ , А/г	$C_{\text{specific}}$ , Ф/г*	$E$ , Вт·ч/кг*	$P$ , кВт/кг*
0.5	121.5	28.5	0.33
1	118.5	27.8	0.65
2	111.8	26.2	1.3
3	108.2	25.4	2.0
4	105.5	24.8	2.6
5	101.5	23.8	3.3
6	98.3	23.1	3.9
7	95.8	22.5	4.6
8	92.9	21.8	5.2
9	90.7	21.3	5.6
10	88.5	20.8	6.5

\* $C_{\text{specific}}$  – удельная емкость,  $E$  – удельная энергоемкость,  $P$  – удельная мощность

Ресурсные испытания симметричной ячейки проводились в режиме гальваностатической перезарядки в диапазоне напряжений  $\pm 2.7$  В в течение 500 циклов при величине тока 5 А/г для полипорфина кобальта рСоР-II. Результаты измерения емкостных характеристик методом ЦВА до и после ресурсных испытаний показаны на рис. 5.8.

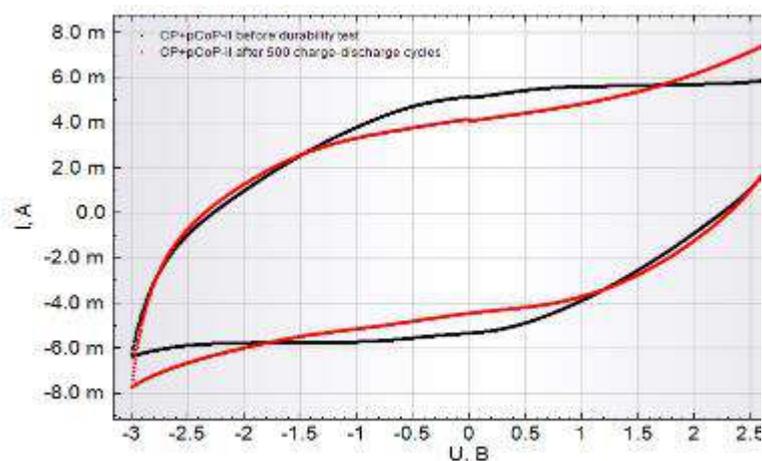


Рис. 5.8. ЦВА ячейки симметричного суперконденсатора с рСоР-II псевдоемкостью до (черная линия) и после (красная линия) ресурсных испытаний в режиме гальваностатической перезарядки в диапазоне напряжений  $\pm 2.7$  В в течение 500 циклов при величине тока 5 А/г. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

По данным проведенных исследований характеристик симметричного суперконденсатора на основе полипорфина кобальта рСоР-II с молекулярной структурой типа «сшитая лента» можно заключить, что данный материал характеризуется высоким значением интегральной удельной емкости, не уступая в этом отношении другим представителям сопряженных полимеров (полипиррол, полианилин), при этом превосходя их по величине интервала потенциалов редокс-активности, что позволяет использовать более высокие рабочие напряжения. По величине хранимой энергии данный материал превосходит композиты на основе полианилина, полученные в работе [216], при этом имея соизмеримую кинетику заряжения-разряда при одинаковых удельных токах. В ходе ресурсных испытаний не отмечено заметного снижения интегральной емкости симметричного суперконденсатора в течение 500 циклов перезарядки, однако наблюдается некоторое снижение мощностных характеристик, вызванное 10 %-ным ростом эквивалентного последовательного сопротивления и частичной утратой обратимости редокс-переходов в полимерном слое.

В связи с этим в качестве путей дальнейшего улучшения характеристик композитов на базе полипорфина кобальта можно выделить необходимость улучшения контакта подложка-полимер, нарушение которого представляется наиболее вероятной причиной, ограничивающей ресурс и мощность разряда. Последнее может быть достигнуто

использованием подложек с более развитой поверхностью. Также немаловажным представляется увеличение диффузионной проницаемости полимера в отношении катионов электролита, что приведет к уменьшению «асимметрии» распределения редокс-активности по потенциалам (рис. 5.4в). Этого можно достигнуть, понизив плотность полимерного слоя и увеличив его жесткость в результате введения заместителей в свободные положения полипорфиновой цепи.

## **5.2. Электрокаталитическая активность полиметаллопорфинов в процессе восстановления кислорода**

Каталитический эффект рМР в отношении растворенного в водном электролите молекулярного кислорода исследовали в нейтральной и щелочной среде в электролитах состава 0.1 М TEAClO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O) (pH 6.7) и 0.1 М NaOH (H<sub>2</sub>O) (pH 13) соответственно. В качестве подложки был выбран стеклоглерод (площадью 0.785 мм<sup>2</sup>). В качестве электрода сравнения использовали ХСЭ. Критерием оценки наличия и эффективности электрокатализа служили потенциал пика (из результатов ЦВА) и потенциал полуволны (из результатов стационарных вольтамперограмм) электровосстановления кислорода. Величины характерных токов (в пике и предельного) сопоставлялись с таковыми на платиновом и стеклоглеродном электродах той же площади, но без покрытия, что позволяло получить приблизительную оценку количества электронов, участвующих в электродной реакции (т.е. отнести ее к 2-х или 4-х электронному механизму). Исследования электрокаталитического эффекта проводили на полипорфиновых покрытиях типа II со структурой типа «сшитая лента», руководствуясь соображениями существенно меньшей электропроводности полипорфинов типа I в области потенциалов восстановления кислорода. На рис. 5.9, 5.10 приведены результаты сопоставления ЦВА и стационарных вольтамперограмм электровосстановления кислорода на рМР-II (M = Co, Mn, Fe, Cu), введение ионов металлов осуществлялось по методике электрохимически индуцированного ионного обмена в мягких условиях (таблица 4.4 раздела 4.1.3.2).

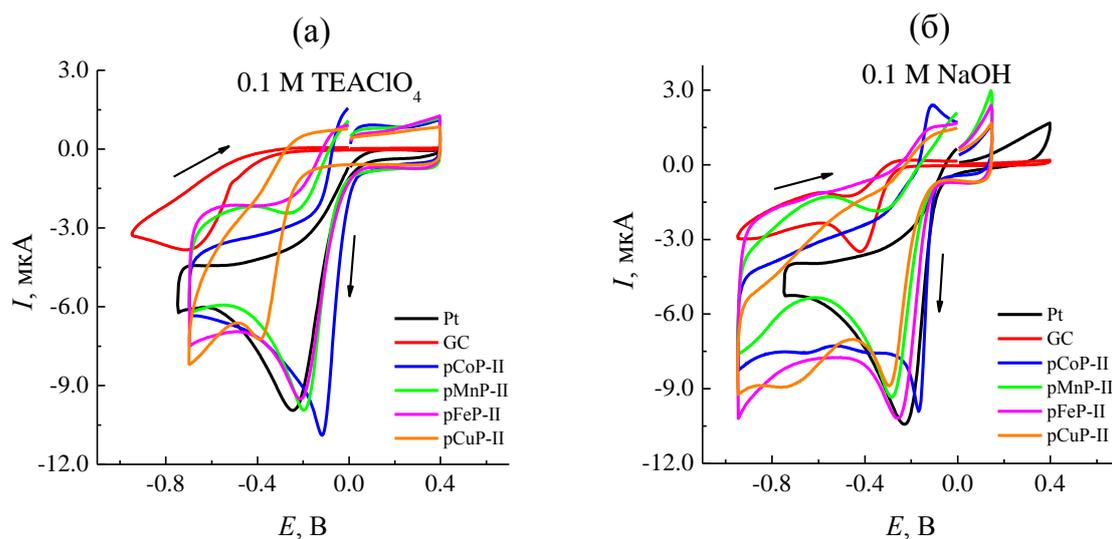


Рис. 5.9. ЦВА стеклоуглеродного электрода с покрытием рМР-II ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ), а также платинового и стеклоуглеродного электродов без покрытий в насыщенном кислороде при 25 °С водном электролите состава: (а) 0.1 М  $\text{TEAClO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (рН 6.7); (б) 0.1 М  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (рН 13). Первые циклы. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Заряд осаждения исходного рМгР-I 5мКл/см<sup>2</sup>.

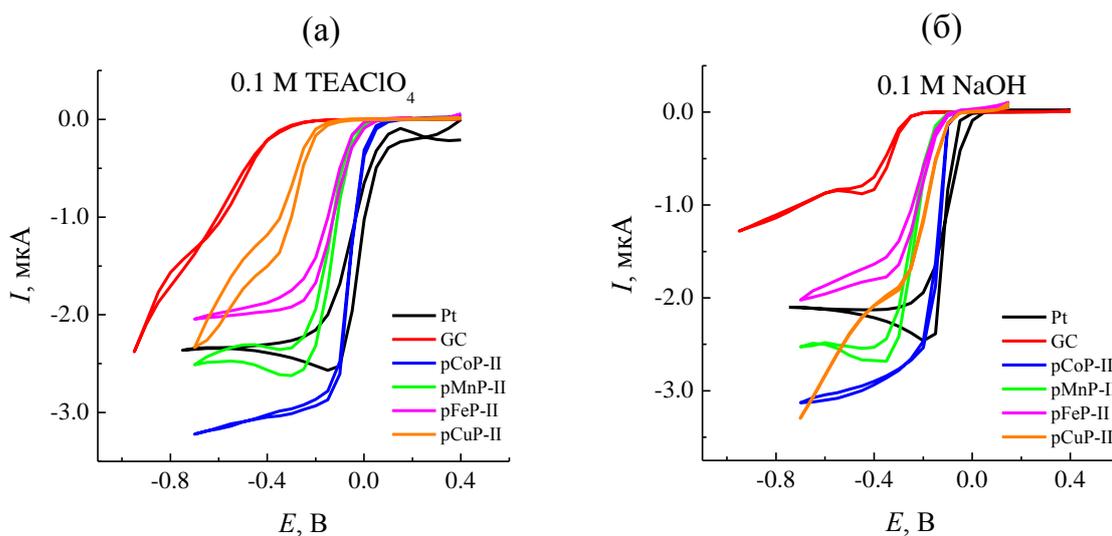


Рис. 5.10. Стационарные вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с покрытием рМР-II ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ), а также платинового и стеклоуглеродного электродов без покрытий в насыщенном кислороде при 25 °С водном электролите состава: (а) 0.1 М  $\text{TEAClO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (рН 6.7); (б) 0.1 М  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (рН 13). Заряд осаждения исходного рМгР-I 5мКл/см<sup>2</sup>.

Полученные значения характерных потенциалов для различных материалов сведены в таблицу 5.2. Их значения близки к таковым для компактной платины, что говорит о наличии электрокаталитического эффекта в целевой реакции.

Таблица 5.2. Потенциалы\* пиков и  $E_{1/2}$  в процессе электровосстановления  $O_2$  на различных электродах.

Раствор	$E_p/E_{1/2}$ , В					
	GC	Pt	pCoP-II	pMnP-II	pFeP-II	pCuP-II
pH 6.7	-0.70/-0.52**	-0.25/-0.02	-0.12/-0.05	-0.20/-0.13	-0.21/-0.12	-0.39/-0.26**
pH 13	-0.42/-0.33	-0.23/-0.33	-0.17/-0.14	-0.29/-0.23	-0.26/-0.22	-0.29/-0.19**

\*- по шкале ХСЭ

\*\* - волна неявно выражена

Среди полиметаллопорфинов наиболее положительные потенциалы электровосстановления кислорода наблюдаются для pCoP-II, превосходя по этому показателю даже компактную платину. Сопоставляя результаты с таковыми для аналогичных модифицирующих слоев [169], можно сделать вывод, что полученные в работе металлокомплексы (pMP-II, где M = Co, Mn, Fe, Cu) по электрокаталитической активности немного уступают материалам, описанным в статье – металлопорфириносодержащим графен-оксидным структурам, нанесенным на поверхность стеклоглеродного электрода капельным методом в виде суспензии с нафионом и последующим высушиванием при комнатной температуре. В работе использовался 5,10,15,20-тетраakis[4-(дигидроксиборил)фенил]порфин (ТВРР) и его производные с марганцем, железом и кобальтом. Потенциалы пика электровосстановления кислорода для данных структур в щелочном растворе (pH 13) составили: -0.167 В для кобальтового производного; -0.237 В для железного производного; -0.267 В для марганцевого производного при пересчете значений потенциалов на ХСЭ. Данные значения на 30 – 60 мВ превосходят полученные в настоящей работе значения для соответствующих полиметаллопорфинов.

Величины токов пиков и стационарных токов восстановления кислорода по величине совпадают с таковыми на платине, более чем вдвое превосходя токи на поверхности голого стеклоглерода той же площади. Это обстоятельство указывает на 4-х электронный механизм реакции с образованием воды в качестве конечного продукта.

Наиболее существенной проблемой каталитического центра  $MN_4$  в отношении кислорода является стабильность катализатора. Для определения устойчивости и воспроизводимости показанного на рис. 5.9 каталитического эффекта ЦВА измерялись в течение 5 циклов (рис. 5.11), после чего делалась пауза длиной 5 минут, при этом электрод с покрытием оставался погруженным в насыщенный кислородом раствор, после чего ЦВА-эксперимент повторяли снова, проводя сопоставление потенциала и тока пика

электровосстановления кислорода в первом цикле повторного эксперимента с результатами, полученными в первом цикле начального.

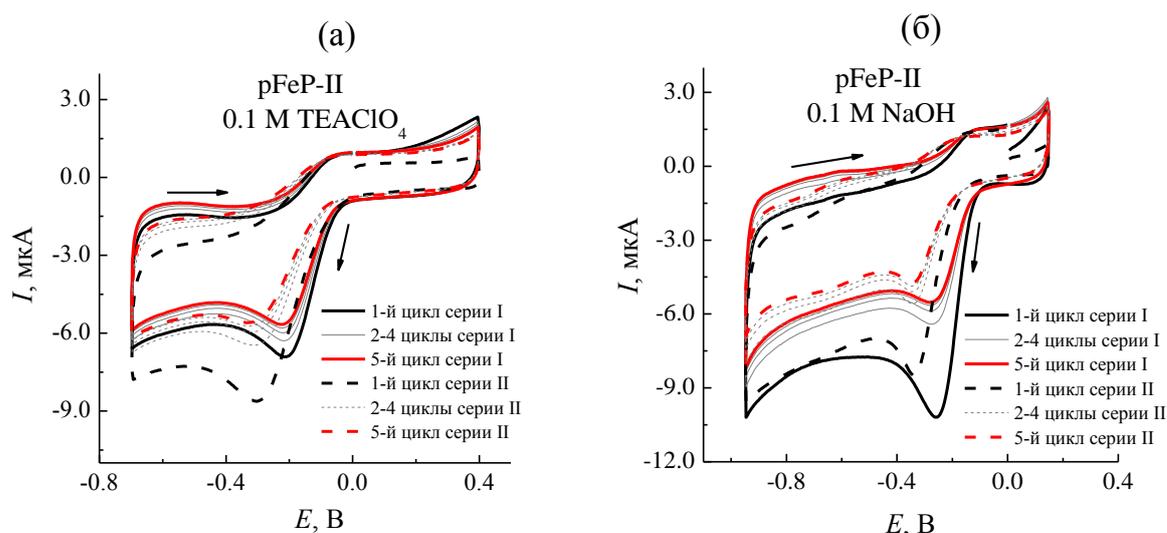


Рис. 5.11. ЦВА стеклоуглеродного электрода с покрытием pFeP-II в насыщенном кислороде при 25 °С водном электролите состава: (а) 0.1 М TEAClO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O) (рН 6.7); (б) 0.1 М NaOH (H<sub>2</sub>O) (рН 13). Черным цветом показан первый цикл первой серии из 5 циклов, серым цветом – остальные 3 последующих и красным – 5-й цикл. Черным пунктиром показан первый цикл второй серии из 5 циклов, серым пунктиром – остальные 3 последующих и красным пунктиром – 5-й цикл. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Заряд осаждения исходного pMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>.

Полученный результат показывает, что в первом цикле повторной серии ток пика уменьшается, и наблюдается смещение потенциала пика в катодную область, что говорит о некотором снижении количества каталитически активных центров. Возможно – в результате агрессивного воздействия промежуточных продуктов целевой реакции (пероксидов). Последующие повторения приводят к значительно меньшим смещениям потенциалов токового пика, выходящим на стационарный уровень после смещения на 100 – 150 мВ.

### 5.3. Полиметаллопорфиновые пленки в качестве чувствительного элемента сенсоров

#### 5.3.1. Вольтамперометрические сенсоры

##### Сенсор на сульфит-анионы SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Сульфиты имеют широкое применение в пищевой промышленности (консерванты для предотвращения роста бактерий во многих готовых продуктах, пицце, винах, пиве; при производстве сахара), в целлюлозно-бумажной промышленности (они являются основным компонентом сульфитной варки целлюлозы), в производстве тканей и волокон (используются для удаления следов хлора после отбеливания, для удаления серы из

вискозного волокна, для беления шерсти и шелка), в производстве пестицидов, а также применяются в качестве флотореагента для руд цветных металлов. ПДК сульфитов в виноградных винах составляет 300 мг/кг, во фруктовых соках и безалкогольных напитках 250 мг/кг, в отбеленном сахаре 20 мг/кг.

Окисление сульфит-аниона  $\text{SO}_3^{2-}$  на каталитическом центре полиметаллопорфинов  $\text{MN}_4$  происходит по следующей схеме [175, 176]:



В качестве чувствительного слоя сенсора испытывали покрытие рСоР-I. В качестве аналитического сигнала использовали величину анодного тока при определенном значении потенциала на редокс-отклике, регистрируемом на стеклоуглеродном электроде (площадью  $0.785 \text{ мм}^2$ ) с полипорфиновым покрытием, погруженным в раствор электролита с различным содержанием анализируемого иона.

На рис. 5.12 показаны ЦВА окисления сульфит-аниона при различном его содержании в фосфатном буферном растворе (рН 4.8) на стеклоуглеродном электроде без покрытия (а) и с покрытием рСоР-I (б), а также построенная на основе этих данных зависимость плотности тока от концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$ -анионов (в) для модифицированного и немодифицированного электрода. В качестве электрода сравнения использовали ХСЭ.

Стоит отметить, что на немодифицированной поверхности стеклоуглерода (рис. 5.12а, в) в исследованном диапазоне потенциалов анодных токов не наблюдается, в то время как на модифицированном покрытием электроде (рис. 5.12б, в) величина анодного тока пропорциональна содержанию сульфита натрия в интервале концентраций от 1 до 3 мМ. Аналитические характеристики модифицированного рСоР-I электрода приведены в таблице 5.3.

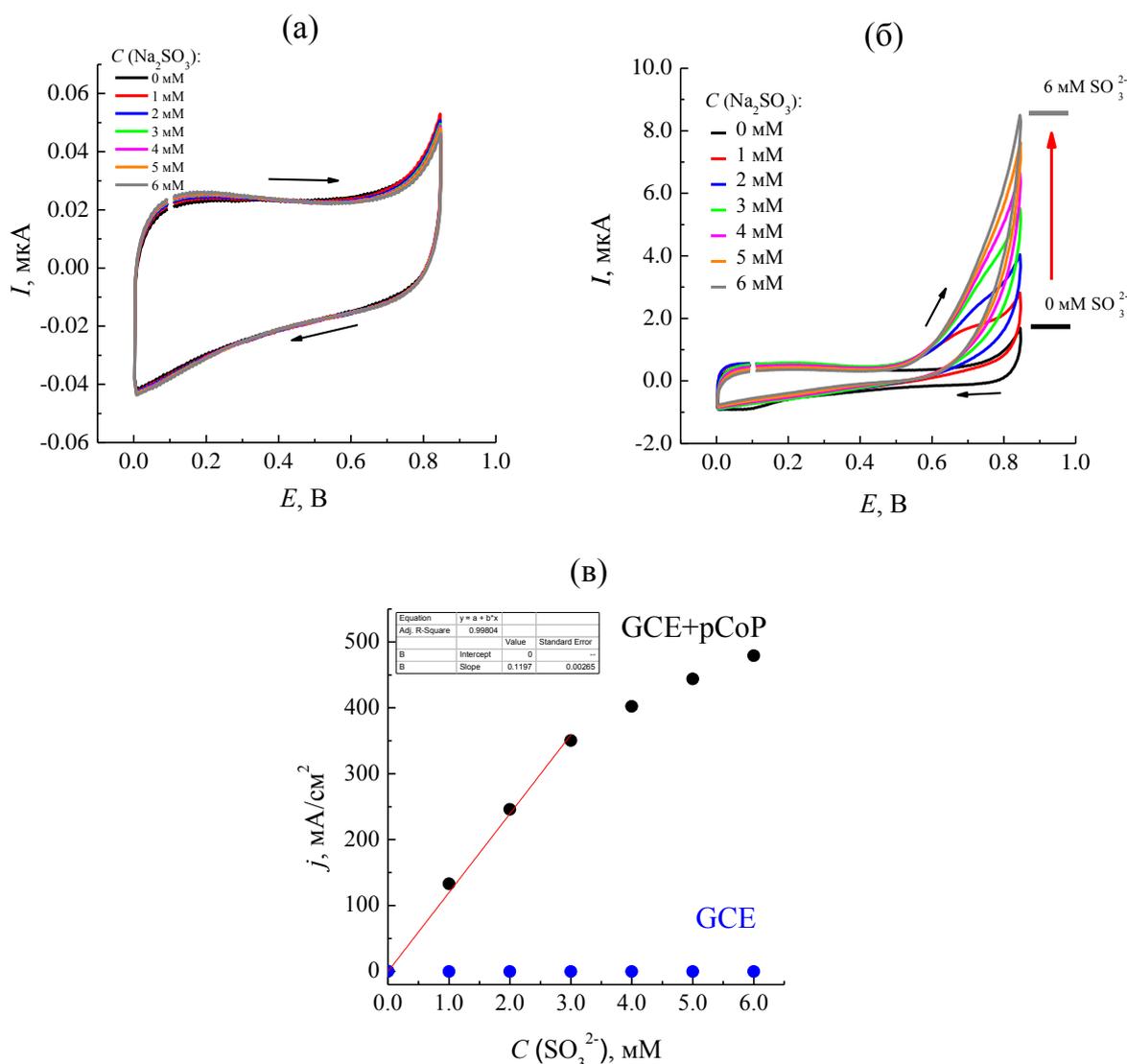


Рис. 5.12. (а, б) ЦВА стеклоуглеродного электрода без покрытия (а) и модифицированного покрытием рСоР-I в фосфатном буферном растворе (рН 4.8) с добавкой различного количества  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (концентрация добавки указана в легенде). Скорость развертки потенциала 0.1 В/с. Представлены пятые циклы. (в) Зависимость плотности тока при 0.75 В от концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$ -анионов для немодифицированного стеклоуглеродного электрода (синие точки) и модифицированного покрытием рСоР-I (черные точки). Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>.

Таблица 5.3. Аналитические характеристики модифицированного покрытием рСоР-I стеклоуглеродного электрода при его использовании в качестве активного слоя вольтамперометрического сенсора на  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионы.

Характеристика	Значение
Коэффициент чувствительности	$0.120 \pm 0.003 \text{ A} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-2}$
Предел обнаружения	$0.020 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$
Диапазон определяемых концентраций	$0.020 \dots 3.00 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$

### Сенсор на бромат-анионы $\text{BrO}_3^-$

В качестве объекта для исследования применимости полиметаллопорфиновых покрытий в качестве чувствительного элемента сенсоров также был выбран анион  $\text{BrO}_3^-$ , который способен восстанавливаться на каталитическом центре  $\text{MN}_4$ :



В качестве аналитического сигнала использовали величину тока катодного пика на ЦВА-кривой, регистрируемой на стеклоуглеродном электроде (площадью  $0.785 \text{ мм}^2$ ) с полиметаллопорфиновым покрытием, погруженным в раствор электролита с различным содержанием анализируемого иона. Активность рМР-покрытий ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) в отношении электрокатализа восстановления бромат-аниона исследовали в водном растворе состава  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.09 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH } 2$ ) с добавлением различных количеств (до концентрации  $6 \text{ мМ}$ )  $\text{NaBrO}_3$ , опираясь на результаты его оптимизации в работе [173]. На рис. 5.13 приведены ЦВА покрытий рМР-I и рМР-II ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) в модельном растворе с концентрацией бромат-аниона  $2 \text{ мМ}$ .

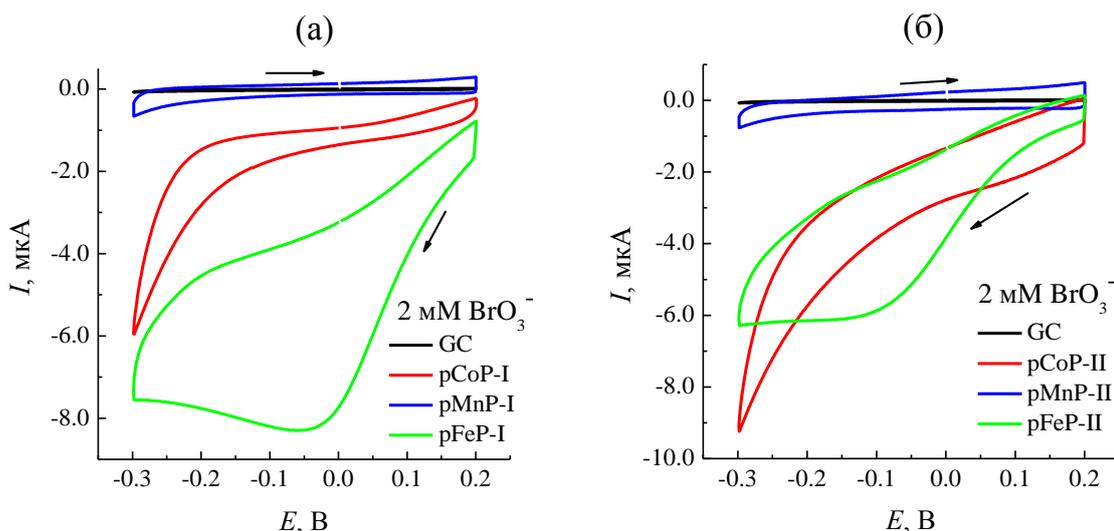


Рис. 5.13. ЦВА стеклоуглеродного электрода с покрытием рМР-I (а) и рМР-II (б) ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) в водном электролите состава  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.09 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH } 2$ ) с добавлением  $\text{NaBrO}_3$  концентрации  $2 \text{ мМ}$ . Скорость развертки потенциала  $0.03 \text{ В/с}$ . Заряд осаждения исходного рМгР-I  $5 \text{ мКл/см}^2$ .

Как видно из рис. 5.13, в отношении восстановления бромат-аниона заметной каталитической активностью обладают рМР-I и рМР-II ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). При этом полимерные покрытия рFeP-I в целом характеризуются более положительными потенциалами пика электровосстановления бромата, что может быть свидетельством более предпочтительной ориентации порфиновых центров в ортогональных плоскостях (характерная взаимная ориентация порфиновых звеньев в покрытии типа I) по сравнению с высокосопряженной структурой типа «сшитая лента» (тип II). В случае же с полипорфином кобальта наблюдается обратная картина – потенциалы фрагмента участка

волны восстановления бромат-иона у полипорфина типа I более отрицательны, нежели у полипорфина типа II. На рис. 5.14 представлены ЦВА в растворах с различным содержанием  $\text{NaBrO}_3$ .

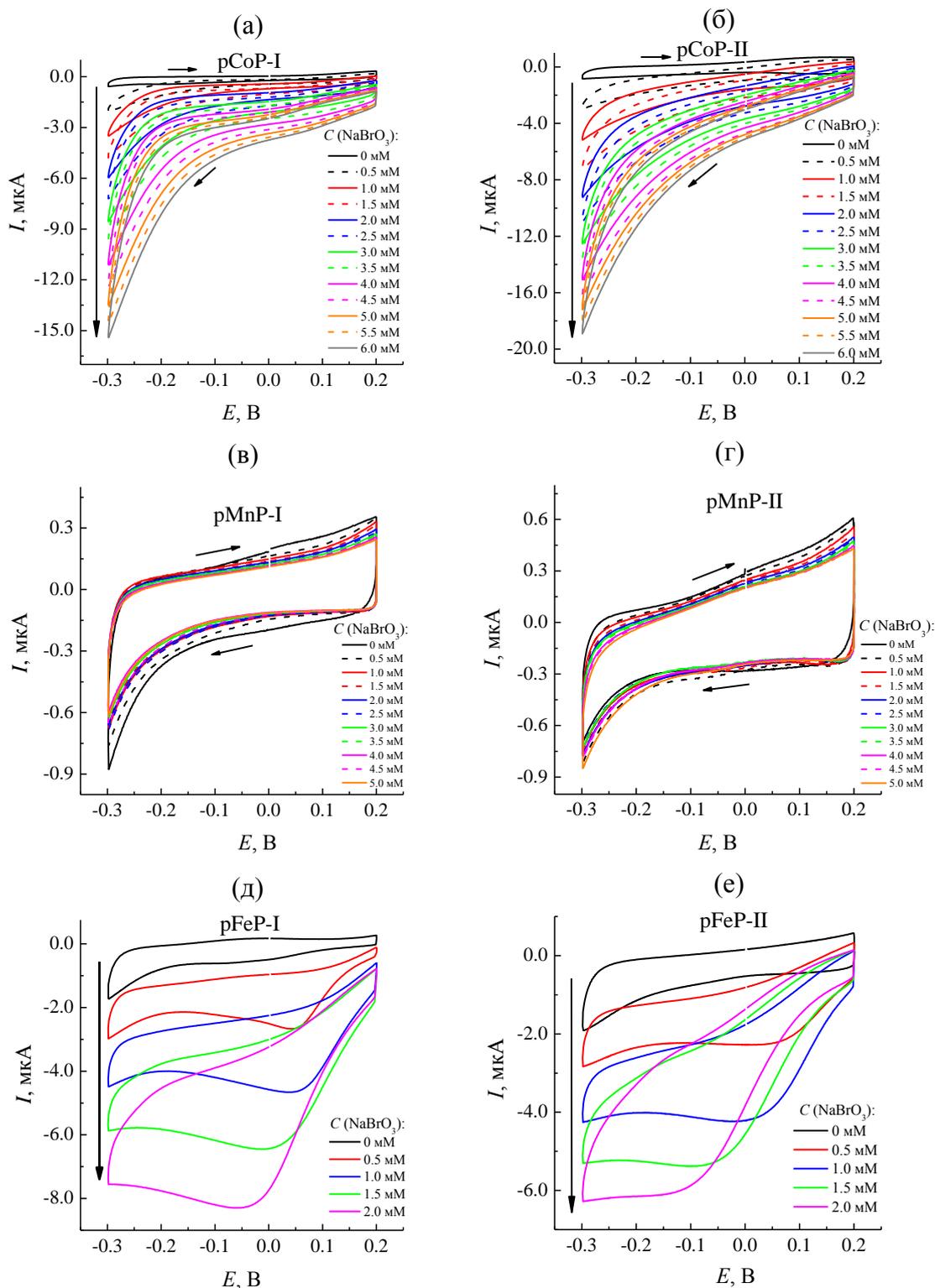


Рис. 5.14. ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного покрытиями рМР-I и рМР-II: (а) рCoP-I, (б) рCoP-II, (в) рMnP-I, (г) рMnP-II, (д) рFeP-I, (е) рFeP-II в водном электролите состава 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.09 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН 2) с добавлением различных количеств  $\text{NaBrO}_3$  (концентрация добавки указана в легенде). Скорость развертки потенциала 0.03 В/с. Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>.

Представленные на рис. 5.14 ЦВА обнаруживают, что для всех перечисленных покрытий наблюдается пропорциональный рост тока катодного пика с увеличением концентрации  $\text{BrO}_3^-$  в интервале до 2 мМ для рFeP-I и рFeP-II, и до 6 мМ для рCoP-I и рCoP-II. Покрытия рMnP-I и рMnP-II не проявили электрокаталитической активности в условиях данного эксперимента. Вероятнее всего, причиной нарушения пропорциональности является побочный процесс конпропорционирования



протекающий с заметной скоростью, начиная с определенных концентраций бромат-аниона в растворе. В результате этой гомогенной реакции изменяется приэлектродная концентрация бромат-аниона.

На рис. 5.15 показана построенная на основе данных рис. 5.14 зависимость плотности тока от концентрации  $\text{BrO}_3^-$ -анионов для модифицированного и немодифицированного электрода, в таблице 5.4 приведены аналитические характеристики модифицированного рMP-I и рMP-II (M = Co, Fe) электрода.

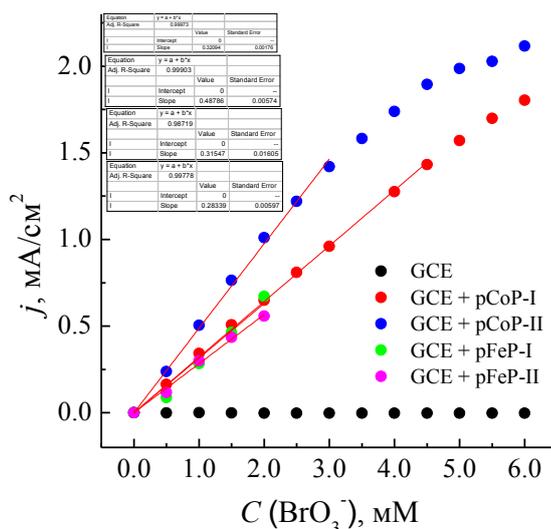


Рис. 5.15. Зависимость плотности тока при -0.297 В от концентрации  $\text{BrO}_3^-$ -анионов для немодифицированного стеклоглеродного электрода (черные точки) и модифицированного покрытием рCoP-I (красные точки), рCoP-II (синие точки), рFeP-I (зеленые точки), рFeP-II (мажентовые точки).

Наиболее широкий интервал линейности зависимости плотности тока от концентрации бромат-аниона демонстрируют покрытия рCoP-I и рCoP-II, менее широкий интервал линейности показали покрытия рFeP-I и рFeP-II.

Таблица 5.4. Аналитические характеристики модифицированного покрытиями рМР-I и рМР-II (M = Co, Fe) стеклоуглеродного электрода при его использовании в качестве активного слоя вольтамперометрического сенсора на  $\text{BrO}_3^-$ -ионы.

Покрытие	Коэффициент чувствительности, $\text{A} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-2}$	Предел обнаружения, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	Диапазон определяемых концентраций, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$
рCoP-I	$0.321 \pm 0.002$	0.011	0.011 – 4.5
рCoP-II	$0.488 \pm 0.006$	0.027	0.027 – 3.0
рFeP-I	$0.315 \pm 0.016$	0.035	0.035 – 2.0
рFeP-II	$0.283 \pm 0.006$	0.049	0.049 – 2.0

В рамках данного эксперимента покрытия рFeP-I проиллюстрировали выдающийся результат, показав в пике восстановления бромат-иона значения потенциала  $-0.05$  В по ХСЭ. В качестве сравнения можно привести порфирин железа (5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфин железа (III) хлорид), хемосорбированный на многостенных углеродных нанотрубках с последующим переносом полученной суспензии на поверхность стеклоуглеродного электрода путем капельного нанесения с дальнейшим высушиванием при комнатной температуре в течение часа. Он показал в пике восстановления бромат-иона значения потенциала  $-0.1$  В по ХСЭ [173].

Стабильность и воспроизводимость каталитического эффекта оценивали также, как в случае кислородного катализа (рис. 5.11 раздела 5.2) – повторением многоцикловых серий на одном и том же электроде (рис. 5.16).

Из приведенных данных следует заключить, что в процессе электровосстановления бромата в изученных условиях полипорфин железа проявил себя как гораздо более стабильный катализатор по сравнению с модельной реакцией электровосстановления кислорода. Испытанные покрытия рFeP-I, рFeP-II, рCoP-I и рCoP-II представляют интерес для испытания в качестве чувствительного элемента вольтамперометрического сенсора на бромат-анион.

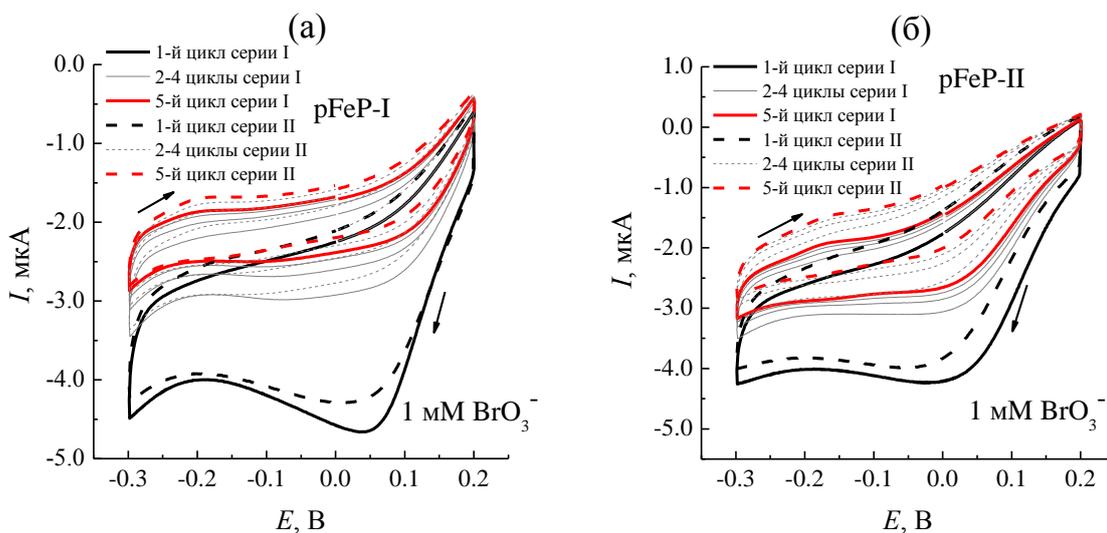


Рис. 5.16. ЦВА стеклоуглеродного электрода с покрытием рFeP-I (а) и рFeP-II (б) в водном электролите состава 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.09 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН 2) с добавлением 1 мМ  $\text{NaBrO}_3$ . Черным цветом показан первый цикл первой серии из 5 циклов, серым цветом – остальные 3 последующих и красным – 5-й цикл. Черным пунктиром показан первый цикл второй серии из 5 циклов, серым пунктиром – остальные 3 последующих и красным пунктиром – 5-й цикл. Скорость развертки потенциала 0.03 В/с. Заряд осаждения исходного рMgP-I 5 мКл/см<sup>2</sup>.

### 5.3.2. Гравиметрические сенсоры

Модифицирующие покрытия различной природы (полимерные, адсорбционные, ковалентно-связанные), нанесенные на поверхность находящегося на кварцевом кристалле электрода, широко используются в качестве чувствительных элементов гравиметрических сенсоров. При этом от материала покрытия (входящего в его состав активного центра) требуется способность к образованию комплексов (или иного рода удержанию) с формульными единицами (молекулами, ионами) анализируемого вещества, что в результате увеличения связанной с кристаллом массы дает аналитический сигнал в виде пропорционального сдвига резонансной частоты. Порфирины являются одним из таких материалов [217–219], т.к. помимо возможности координации молекул/ионов аналита в аксиальном положении для них характерно  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие, также способное приводить к обратимому закреплению анализируемого вещества на модифицированной поверхности кристалла.

Испытания в качестве чувствительных элементов сенсоров проводили для покрытия рСоP-I, кобальт вводили методом электрохимически индуцированного ионного обмена (таблица 4.4 раздела 4.1.3.2). Для реализации процедуры с использованием в качестве подложки напыленного на кварцевый кристалл электрода использовали специальный держатель кварцевого кристалла, позволяющий осуществлять быстрый перенос обрабатываемого кристалла между электрохимическими ячейками с различными растворами (см. рис. 2.4 раздела 2.3) и осуществлять одновременную регистрацию

вольтамперной и частотной характеристик в режиме электрохимических пьезокварцевых микровесов.

После получения на поверхности одного из электродов полипорфинового покрытия известной массы, кварцевый кристалл извлекали из держателя и помещали в специально сконструированную сенсорную ячейку (рис. 5.17), позволяющую организовать поток среды (газа или жидкости) у любой из поверхностей кристалла в процессе регистрации его резонансной частоты.

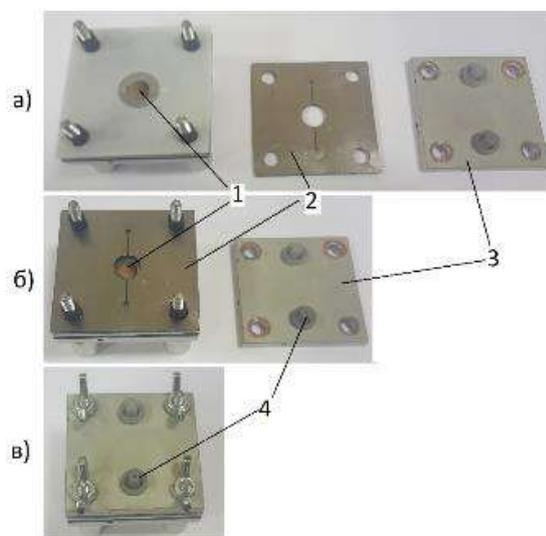


Рис. 5.17. Сенсорная ячейка на различных этапах сборки: (а) – в полуразобранном виде; (б) – без верхней концевой пластины, (в) – в собранном виде. 1 – кварцевый кристалл с полипорфиновым покрытием, 2 – прокладка с транспортными каналами, 3 – металлическая концевая пластина, 4 – фитинги типа *luer lock* для подвода и отвода анализируемой среды.

Над кристаллом пропускали поток сухого аргона (50 мл/мин), 1 раз в 300 секунд переключая его на поток аргона, насыщенного при 20 °С парами одного из определяемых соединений (вода или этанол) и наоборот. Результаты измерений в виде зависимости сдвига резонансной частоты от времени в ходе нескольких переключений показаны на рис. 5.18.

Масса покрытия рСоР-I, нанесенного на электрод, составляет 450 Гц (в единицах сдвига резонансной частоты). Насыщение парами этанола дает изменение массы чуть больше 10 %, что хорошо согласуется с мольным соотношением 1:1 – масса этанола 46 г/моль, масса звена рСоР-I – 366 г/моль. Для воды это мольное соотношение превышает 1:1, возможно потому что вода частично координируется с двух сторон порфинового цикла. Однако факт чувствительности сенсора к массе аналита продемонстрирован достаточно надежно, что и являлось целью настоящего эксперимента. Обращает на себя внимание кинетика сорбции-десорбции аналита – молекулы спирта по сравнению с водой быстрее насыщают покрытие, но медленнее удаляются потоком сухого газа.

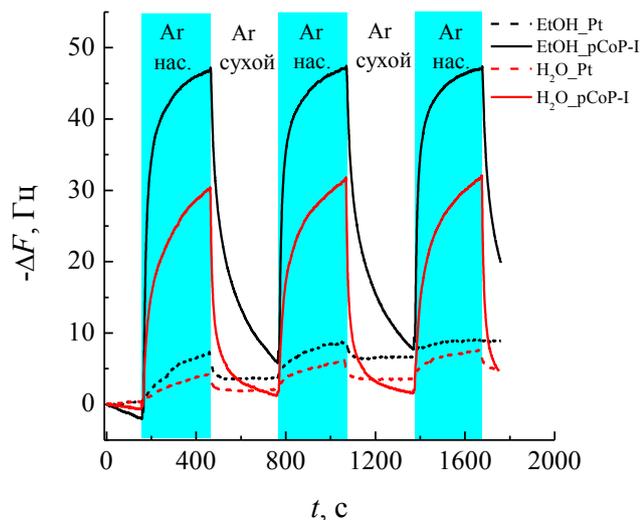


Рис. 5.18. Сдвиг резонансной частоты кварцевого кристалла с покрытием рСоР-I в зависимости от времени при различном составе пропускаемой среды: белый – сухой аргон, голубой – аргон, насыщенный при 20 °С парами этанола или воды.

#### 5.4. Выводы

1. Полиметаллопорфины переходных металлов могут быть применены в качестве чувствительного элемента электрохимических сенсоров и активного элемента катализаторов в ряде модельных реакций. Наиболее эффективным катализатором электровосстановления кислорода в щелочной и нейтральной среде является полипорфин кобальта. На этом материале наблюдаются также электрокаталитические эффекты окисления сульфит- и восстановления бромат-аниона, позволяющие определять их концентрации в миллимолярном диапазоне вольтамперометрическим методом. Также данный материал продемонстрировал активность в модельных испытаниях гравиметрических сенсоров в отношении паров этанола и воды. Полипорфин железа типа I показал большие перспективы его использования в качестве чувствительного слоя вольтамперометрических сенсоров на бромат-анионы.

2. Покрытия рСоР-II показали перспективность их применения в качестве модифицирующего слоя углеродных электродов симметричной ячейки суперконденсатора, демонстрируя высокие удельные значения емкости – до 121.5 Ф/г и плотности запасаемой энергии – до 28.5 Втч/кг.

## Заключение

В работе исследован процесс электрополимеризации порфина магния в различных условиях. Установлена связь между параметрами проведения процесса и характеристиками получающихся электроактивных полимеров, в частности, количество связей между мономерными звеньями в них. Впервые предложена и апробирована процедура замены центрального иона в сформированном покрытии полипорфина магния типа I (pMgP-I), открывающая возможность получения электроактивных пленок полиметаллопорфинов с ионами различных металлов на поверхности электродов для сенсорных и каталитических приложений. Предложенная процедура позволила получить полиметаллопорфины типа I различных металлов pMP-I ( $M = Co, Mn, Fe$  или  $Cu$ ) с сохранением структуры макроцепей исходного полипорфина магния pMgP-I, что невозможно при непосредственной электрополимеризации порфинового мономера MP с предварительно введенным ионом целевого металла M: такие мономеры имеют более высокий потенциал окисления до катион-радикалов, а процесс их рекомбинации в ходе роста цепи протекает с образованием связей в *мезо-β* или *β-β* положениях в силу электронных эффектов центрального иона. Исследован процесс окислительной трансформации полиметаллопорфиновых пленок типа I (pMP-I) для серии *d*-металлов ( $M = Co, Mn, Fe$  или  $Cu$ ), приводящий к получению соответствующих полиметаллопорфинов типа II (pMP-II) с конденсированной структурой. Путем применения комбинации электрохимических и спектроскопических методов, а также метода электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания изучены процессы переноса заряда и массообмена в ходе электроокисления полиметаллопорфинов. Исследованы электрокаталитические свойства полиметаллопорфиновых пленок в реакциях восстановления кислорода. Полиметаллопорфины апробированы также в качестве чувствительного элемента электрохимических сенсоров на сульфит- и бромат-анионы в водных средах и гравиметрического сенсора на пары этанола и воды.

По итогам работы можно выделить следующие **основные результаты и выводы**:

1. Электрополимеризация порфина магния MgP в ацетонитрильном растворе позволяет получать пленки полипорфина магния типа I (pMgP-I) с воспроизводимым стабильным редокс-откликом и высокими величинами эффективности процесса электрополимеризации и выхода полимерного продукта по току. Выход по току увеличивается при добавлении в электрополимеризационную среду акцептора протонов 2,6-диметилпиридина, достигая 70–90%. Наиболее медленной стадией электрополимеризации порфина магния является стадия депротонирования дикатионов, а среднее количество ковалентных связей, которые мономерное звено в составе

полипорфиновой цепи образует с соседними звеньями, составляет от 2.2 до 2.4, что предполагает структуру полимера в виде однократно-связанных мономерных звеньев со сравнительно небольшой долей разветвлений и/или межцепных связей. Средняя степень окисления (заряжения) мономерных звеньев внутри полимерной пленки при потенциале полимеризации составляет от 0.1 до 0.2.

2. Предложена и апробирована процедура получения полипорфина типа I в форме свободного основания ( $pH_2P-I$ ) путем деметаллирования полипорфина магния типа I ( $pMgP-I$ ) обработкой раствором кислоты. Электрохимической обработкой  $pH_2P-I$  в растворах солей металлов (Co, Fe, Mn или Cu) были получены соответствующие полиметаллопорфины типа I ( $pMP-I$ ), имеющие структуру макроцепей исходного полипорфина магния  $pMgP-I$ .

3. Поли(металло)порфиновые пленки типа I с различными центральными ионами  $pMP-I$  ( $M = Mg, 2H, Co, Fe, Mn$  или  $Cu$ ) могут быть трансформированы электроокислением в соответствующие поли(металло)порфины типа II ( $pMP-II$ ) в виде конденсированных макроцепей типа «сшитая лента», имеющих три ковалентные связи между соседними порфиновыми звеньями.

4. Полученные полиметаллопорфины могут быть применены в качестве чувствительного элемента электрохимических сенсоров и активного элемента катализаторов в ряде модельных реакций – электровосстановления кислорода в щелочной и нейтральной среде, окисления сульфит- и восстановления бромат-аниона. Полипорфин кобальта типа II ( $pCoP-II$ ) обладает активностью в модельных испытаниях гравиметрических сенсоров в отношении паров этанола и воды, а также показывает перспективность его применения в качестве модифицирующего слоя углеродных электродов симметричной ячейки суперконденсатора, демонстрируя высокие удельные значения емкости – до 121.5 Ф/г и плотности запасаемой энергии – до 28.5 Втч/кг.

## Список литературы

1. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook. Vol. 1-20. San Diego: Academic Press, 2000-2003.
2. Dogutan D.K., Ptaszek M., Lindsey J.S. Direct synthesis of magnesium porphine via 1-formyldipyrromethane // The Journal of organic chemistry. 2007. Vol. 72, № 13. P. 5008-5011.
3. Dogutan D.K., Ptaszek M., Lindsey J.S. Rational or statistical routes from 1-acyldipyrromethanes to meso-substituted porphyrins. Distinct patterns, multiple pyridyl substituents, and amphipathic architectures // The Journal of organic chemistry. 2008. Vol. 73, № 16. P. 6187-6201.
4. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Devillers C.H., Bezverkhy I., Heintz O. Magnesium (II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential // Electrochimica acta. 2010. Vol. 55, № 22. P. 6703-6714.
5. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Devillers C.H., Bezverkhy I., Heintz O. Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium (II) polyporphine // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56, № 10. P. 3436-3442.
6. Конев Д.В., Воротынцев М.А., Добровольский Ю.А., Девильер Ш., Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Лизгина К.В., Истакова О.И., Кокарева В.В., Антипов А.Е. Влияние протон-акцепторных добавок на процесс электрополимеризации незамещенного порфина магния // Альтернативная энергетика и экология. 2013. Т. 137, № 15. С. 102-109.
7. Konev D.V., Istakova O.I., Sereda O.A., Shamraeva M.A., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis as a tool to characterize the molecular structure of poly(Mg(II)porphine) // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 179, P. 315-325.
8. Истакова О.И., Конев Д.В., Воротынцев М.А., Антипов Е.М., Алдошин С.М. Спектроэлектрохимическое определение редокс-эквивалента порфина магния в процессе его электроокисления // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466, № 2. С. 180-183. [Istakova O.I., Konev D.V., Vorotyntsev M.A., Antipov E.M., Aldoshin S.M. Spectroelectrochemical determination of the redox equivalent of magnesium porphine in the course of its electrooxidation // Doklady Physical Chemistry. 2016. Vol. 466, № 1. P. 15-18.]
9. Конев Д.В., Лизгина К.В., Истакова О.И., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Девильер Ш., Воротынцев М.А. Электрополимеризация 5,15-ди(п-метоксифенил)порфина магния // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 12. С. 1289-1297. [Konev D.V., Lizgina K.V., Istakova O.I., Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A.

Electropolymerization of magnesium 5,15-di(n-methoxyphenyl)porphine // Russian Journal of Electrochemistry. 2016. Vol. 52, № 12. P. 1150-1158.]

10. Istakova O.I., Konev D.V., Zyubin A.S., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. Electrochemical Route to Co(II) polyporphine // Journal of Solid State Electrochemistry. 2016. Vol. 20, № 11. P. 3189-3197.

11. Истакова О.И., Конев Д.В., Девильер Ш., Воротынцев М.А., Зюбин А.С., Антипов Е.М., Алдошин С.М. Получение полипорфина кобальта электрохимическим методом // Доклады Академии наук. 2016. Т. 471, № 2. С. 183-186. [Istakova O.I., Konev D.V., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A., Zyubin A.S., Antipov E.M., Aldoshin S.M. Electrochemical synthesis of cobalt polyporphine films // Doklady Physical Chemistry. 2016. Vol. 471, № 1. P. 181-184.]

12. Konev D.V., Istakova O.I., Dembinska B., Skunik-Nuckowska M., Devillers C.H., Heintz O., Kulesza P.J., Vorotyntsev M.A. Electrocatalytic properties of manganese and cobalt polyporphine films toward oxygen reduction reaction // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018. Vol. 816, P. 83-91.

13. Istakova O.I., Konev D.V., Goncharova O.A., Antipov A.E., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. Electrochemical quartz crystal microbalance study of magnesium porphine electropolymerization process // Journal of Solid State Electrochemistry. 2020. Vol. 24, № 11. P. 3191–3206.

14. Истакова О.И., Конев Д.В., Гончарова О.А., Медведева Т.О., Девильер Ш., Воротынцев М.А. Методология нахождения основных параметров процесса электроосаждения сопряженных полимеров на основе комбинации данных спектроскопии электрохимии и пьезокварцевого микровзвешивания // Электрохимия. 2021. Т. 57, № 3. С. 142-151. [Istakova O.I., Konev D.V., Goncharova O.A., Medvedeva T.O., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. Methodology for Determination of the Key Parameters of Conjugated Polymer Electrodeposition, Based on a Combination of Spectroelectrochemistry and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance // Russian Journal of Electrochemistry. 2021. Vol. 57, № 3. P. 264-272.]

15. Istakova O.I., Konev D.V., Vorotyntsev M.A. Extension of the potential intervals of high redox activity and electronic conductivity of polypyrrole films on electrode surface via their electrochemical multi-cycle treatment in monomer-free solution // Electrochimica Acta. 2021. Vol. 391. Article number 138949.

16. Zyubin A.S., Zyubina T.S., Istakova O.I., Talagaeva N.V., Zolotukhina E.V., Vorotyntsev M.A., Konev D.V. Quantum-chemical modeling of polypyrrole structure in neutral

complexes with electron density acceptors // *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2023. Vol. 70, № 3. P. 637-647.

17. Истакова О.И., Конев Д.В., Антипов А.Е., Воротынцев М.А. Электрохимический синтез полипорфина магния: эффекты состава раствора мономера: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 48 с.

18. Тимонов А.М., Васильева С.В. Электронная проводимость полимерных соединений // *Соросовский образовательный журнал*. 2000. Т. 6, № 3. С. 33-39.

19. Малев В.В., Кондратьев В.В., Тимонов А.М. Полимер-модифицированные электроды. СПб.: Изд-во Нестор-История, 2012. 344 с.

20. Kaur G., Adhikari R., Cass P., Bown M., Gunatillake P. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, № 47. P. 37553-37567.

21. Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E. Conducting polymers in biomedical engineering // *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32, № 8-9. P. 876-921.

22. Du X., Wang Z. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, № 12, P. 1713-1717.

23. Galal A., Lewis E.T., Ataman O.Y., Zimmer H., Mark Jr. H.B. Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1989. Vol. 27, № 6. P. 1891-1896.

24. Pekmez N., Pekmez K., Arca M., Yildiz A. The effect of monomer and acid concentrations on electrochemical polyaniline formation in acetonitrile // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1993. Vol. 353, № 1-2. P. 237-246.

25. Zhou M., Pagels M., Geschke B., Heinze J. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole. 5. Controlled electrochemical synthesis and solid-state transition of well-defined polypyrrole variants // *Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106, № 39. P. 10065-10073.

26. Chandrasekhar P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2018. 850 p.

27. Sadki S., Schottland P., Brodie N., Sabouraud G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization // *Chemical Society Reviews*. 2000. Vol. 29, № 5. P. 283-293.

28. Genies E.M., Bidan G., Diaz A.F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1983. Vol. 149, № 1-2. P. 101-113.

29. Machida S., Miyata S., Techagumpuch A. Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole // *Synthetic metals*. 1989. Vol. 31, № 3. P. 311-318.

30. Kang E.T., Neoh K.G., Ong Y.K., Tan K.L., Tan B.T.G. X-ray photoelectron spectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative iron (III) salts // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24, № 10. P. 2822-2828.
31. Saafan S.A., El-Nimr M.K., El-Ghazzawy E.H. Study of dielectric properties of polypyrrole prepared using two different oxidizing agents // *Journal of applied polymer science*. 2006. Vol. 99, № 6. P. 3370-3379.
32. Abdelhamid M.E., O'Mullane A.P., Snook G.A. Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage // *Rsc Advances*. 2015. Vol. 5, № 15. P. 11611-11626.
33. Awuzie C.I. Conducting Polymers // *Materials Today: Proceedings*. 2017. Vol. 4, № 4. P. 5721-5726.
34. Zarras P., Irvin J. Electrically active polymers // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / ed. by H.F. Mark. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003. P. 88-135.
35. Wang Y., Rubner M.F. Stability studies of the electrical conductivity of various poly(3-alkylthiophenes) // *Synthetic Metals*. 1990. Vol. 39, № 2. P. 153-175.
36. Druy M.A., Rubner M.F. An experimental approach towards the synthesis and characterization of environmentally stable conducting polymers // *Synthetic metals*. 1986. Vol. 13. № 1-3. P. 207-217.
37. Chien J.C.W. Polyacetylene: Chemistry, Physics, and Material science. Orlando: Academic Press, 1984. 641 p.
38. Bhat N.V., Gadre A.P., Bambole V.A. Structural, mechanical, and electrical properties of electropolymerized polypyrrole composite films // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 80. № 13. P. 2511-2517.
39. Conwell E.M., Mizes H.A. Conjugated Polymer Semiconductors: An Introduction // *Basic Properties of Semiconductors* / ed. by P.T. Landsberg. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1992. P. 583-625.
40. Reynolds J.R., Ruiz J.P., Child A.D., Nayak K., Marynick D.S. Electrically conducting polymers containing alternating substituted phenylenes and bithiophene repeat units // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24, № 3. P. 678-687.
41. Waltman R.J., Bargon J., Diaz A.F. Electrochemical studies of some conducting polythiophene films // *The Journal of Physical Chemistry*. 1983. Vol. 87. № 8. P. 1459-1463.
42. Roncali J., Giffard M., Jubault M., Gorgues A. Electro-oxidation of substituted conjugated sexithienyls // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1993. Vol. 361, № 1-2. P. 185-191.

43. Pelter A., Jenkins I., Jones D.E. The preparations and some properties of mixed aryl-thienyl oligomers and polymers // *Tetrahedron*. 1997. Vol. 53, № 30. P. 10357-10400.
44. Scrosati B. Applications of electroactive polymers. London: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1993. 354 p.
45. Reecht G., Scheurer F., Speisser V., Dappe Y.J., Mathevet F., Schull G. Electroluminescence of a polythiophene molecular wire suspended between a metallic surface and the tip of a scanning tunneling microscope // *Physical review letters*. 2014. Vol. 112, № 4. Article number 047403.
46. Gustafsson G., Cao Y., Treacy G.M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A.J. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers // *Nature*. 1992. Vol. 357, № 6378. P. 477-479.
47. Sarnecki G.J., Burn P.L., Kraft A., Friend R.H., Holmes A.B. The synthesis and characterisation of some poly(2, 5-dialkoxy-1, 4-phenylene vinylene)s // *Synthetic metals*. 1993. Vol. 55, № 2-3. P. 914-917.
48. Parker I.D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes // *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 75, № 3. P. 1656-1666.
49. Hoger S., McNamara J.J., Schricker S., Wudl F. Novel Silicon-Substituted, Soluble Poly (phenylenevinylene)s: Enlargement of the Semiconductor Bandgap // *Chemistry of Materials*. 1994. Vol. 6, № 2. P. 171-173.
50. Staring E.G.J., Demandt R.C.J.E., Braun D., Rikken G.L.J., Kessener Y.A.R.R., Venhuizen A.H.J., Van Knippenberg M.M.F., Bouwmans M. Electroluminescence and photoluminescence efficiency of poly(p-phenylenevinylene) derivatives // *Synthetic Metals*. 1995. Vol. 71, № 1-3. P. 2179-2180.
51. Yu G., Nishino H., Heeger A.J., Chen T.A., Rieke R.D. Enhanced electroluminescence from semiconducting polymer blends // *Synthetic metals*. 1995. Vol. 72, № 3. P. 249-252.
52. Pei Q., Yang Y., Yu G., Cao Y., Heeger A.J. Solid state polymer light-emitting electrochemical cells: Recent developments // *Synthetic metals*. 1997. Vol. 85, № 1-3. P. 1229-1232.
53. Mortimer R.J., Rosseinsky D.R., Paul M. S. Monk P.M.S. *Electrochromic Materials and Devices*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. 672 p.
54. Somani P.R., Radhakrishnan S. *Electrochromic materials and devices: present and future* // *Materials chemistry and physics*. 2003. Vol. 77, № 1. P. 117-133.
55. Hyodo K. *Electrochromism of conducting polymers* // *Electrochimica acta*. 1994. Vol. 39. № 2. P. 265-272.

56. Rosseinsky D.R., Mortimer R.J. Electrochromic systems and the prospects for devices // *Advanced Materials*. 2001. Vol. 13, № 11. P. 783-793.
57. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. Plastic solar cells // *Advanced functional materials*. 2001. Vol. 11, № 1. P. 15-26.
58. Antoniadis H., Hsieh B.R., Abkowitz M.A., Jenekhe S.A., Stolka M. Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly (p-phenylene vinylene) interfaces // *Synthetic Metals*. 1994. Vol. 62, № 3. P. 265-271.
59. Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene // *Science*. 1992. Vol. 258, № 5087. P. 1474-1476.
60. Siringhaus H., Tessler N., Friend R.H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers // *Science*. 1998. Vol. 280, № 5370. P. 1741-1744.
61. Dodabalapur A., Bao Z., Makhija A., Laquindanum J.G., Raju V.R., Feng Y., Katz H.E., Rogers J. Organic smart pixels // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 73, № 2. P. 142-144.
62. Brown A.R., Pomp A., Hart C.M., De Leeuw D.M. Logic gates made from polymer transistors and their use in ring oscillators // *Science*. 1995. Vol. 270, № 5238. P. 972-974.
63. Katz H.E., Bao Z. The physical chemistry of organic field-effect transistors // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol. 104, № 4. P. 671-678.
64. Swager T.M. The molecular wire approach to sensory signal amplification // *Accounts of Chemical Research*. 1998. Vol. 31, № 5. P. 201-207.
65. Arshady R. Desk reference of functional polymers: Syntheses and Applications. Washington: American Chemical Society, 1997. 832 p.
66. Ates M., Karazehir T., Sezai Sarac A. Conducting polymers and their applications // *Current Physical Chemistry*. 2012. Vol. 2, № 3. P. 224-240.
67. Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры: синтез, свойства, применение. М.: Ленанд, 2018. 300 с.
68. Койфман О.И., Агеева Т.А., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Якушев А.А., Томилова Л.Г., Дубинина Т.В., Цивадзе А.Ю., Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Конарев Д.В., Хасанов С.С., Любовская Р.Н., Ломова Т.Н., Королев В.В., Зенькевич Э.И., Блаудек Т., Фон Борцисковски К., Цан Д.Р.Т., Миронов А.Ф., Брагина Н.А., Ежов А.В., Жданова К.А., Стужин П.А., Пахомов Г.Л., Русакова Н.В., Семенишин Н.Н., Смола С.С., Парфенюк В.И., Вашурин А.С., Макаров С.В., Деревеньков И.А., Мамардашвили Н.Ж., Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Новиков И.В., Притьмов Д.А., Грин М.А., Суворов Н.В., Цыганков А.А., Федоров А.Ю., Кузьмина Н.С.,

Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Кустов А.В., Белых Д.В., Березин Д.Б., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Милаева Е.Р., Грачева Ю.А., Додохова М.А., Сафроненко А.В., Шпаковский Д.Б., Сырбу С.А., Губарев Ю.А., Киселев А.Н., Койфман М.О., Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С. Макрогетероциклические соединения-ключевое звено в создании новых функциональных материалов и молекулярных устройств // Макрогетероциклы. 2020. Т. 13, № 4. С. 311-467.

69. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.

70. Lin VS.Y., Therien M. J. The role of porphyrin-to-porphyrin linkage topology in the extensive modulation of the absorptive and emissive properties of a series of ethynyl-and butadiynyl-bridged bis-and tris (porphinato) zinc chromophores // Chemistry—A European Journal. 1995. Vol. 1, № 9. P. 645-651.

71. Scheidt W.R. Systematics of the Stereochemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins // The Porphyrin Handbook. Vol. 3. Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry / ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. San Diego: Academic Press, 2000. P. 49-112.

72. Krebs F.C., Spanggaard H. Antibatic photovoltaic response in zinc-porphyrin-linked oligothiophenes // Solar energy materials and solar cells. 2005. Vol. 88, № 4. P. 363-375.

73. Volkov A.G. Liquid interfaces in chemical, biological and pharmaceutical applications. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 872 p.

74. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. 421 с.

75. Березин Д.Б., Мисько Е.Н., Антина Е.В., Березин М.Б. Исследование устойчивости цинковых комплексов с N-замещенными порфиринами и их лигандов // Журнал общей химии. 2006. Т. 76, № 3. С. 506-512. [Berezin D.B., Mis'ko E.N., Antina E.V., Berezin M.B. Stability of nonplanar N-methylporphyrins and their zinc complexes // Russian journal of general chemistry. 2006. Vol. 76, P. 482-487.]

76. Мамардашви Г.М., Березин Б.Д. Термодинамика растворения порфиринов // Успехи химии порфиринов / под ред. Голубчикова О.А. Санкт-Петербург: Изд. НИИ химии СПбГУ, 2001. Т. 3. С. 130-149.

77. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.

78. Volkov A.G. Interfacial Catalysis. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. 688 p.

79. Ksenzhek O.S., Volkov A.G. Plant energetics. San Diego: Academic Press, 1998. 389 p.

80. Volkov A.G. Electrochemistry of photosynthesis // *Electrochemical Dictionary* / ed. by Bard A.J., Inzelt G., Scholz F. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. P. 198-199.
81. Volkov A.G., Gugeshashvili M.I., Munger G., Leblanc R.M. The light-dependent oxygen reduction by monolayers of hydrated chlorophyll a oligomer // *Bioelectrochemistry and bioenergetics*. 1993. Vol. 29, № 3. P. 305-314.
82. Volkov A.G., Markin V.S., Leblanc R.M., Gugeshashvili M.I., Zelent B., Munger G. Light energy conversion with pheophytin a monolayer at the SnO<sub>2</sub> optically transparent electrode // *Journal of solution chemistry*. 1994. Vol. 23. P. 223-248.
83. Volkov A.G., Gugeshashvili M.I., Zelent B., Cote D., Munger G., Tessier A., Blanchet P.F., Leblanc R.M. Light energy conversion with chlorophyll a and pheophytin a monolayers at the optically transparent SnO<sub>2</sub> electrode: artificial photosynthesis // *Bioelectrochemistry and bioenergetics*. 1995. Vol. 38, № 2. P. 333-342.
84. Zelent B., Gallant J., Volkov A.G., Gugeshashvili M.I., Munger G., Tajmir-Riahi H.A., Leblanc R.M. Hydrated chlorophyll a oligomers in solutions, monolayers, and thin films // *Journal of molecular structure*. 1993. Vol. 297. P. 1-11.
85. Nelson D.L., Cox M.M., Hoskins A.A. *Principles of Biochemistry* 8th Edition. New York: Macmillan Learning, 2021. 4380 p.
86. Kharkats Y.I., Volkov A.G. Cytochrome oxidase: molecular mechanism of functioning // *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1989. Vol. 276. № 2. P. 91-103.
87. Kharkats Y.I., Volkov A.G. Cytochrome oxidase at the membrane/water interface: Mechanism of functioning and molecular recognition // *Analytical sciences*. 1998. Vol. 14, № 1. P. 27-30.
88. Kumar C.S.S.R. *Nanodevices for the life sciences*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006. 469 p.
89. Bettelheim A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins // *Inorganic Chemistry*. 1987. Vol. 26, № 7. P. 1009-1017.
90. Oyama N., Osaka T., Mizunuma M. Electropolymerized cobalt tetrakis (o-aminophenyl) porphyrin film mediated enzyme electrode for amperometric determination of glucose // *Analytical chemistry*. 1988. Vol. 60, № 22. P. 2534-2536.
91. Trévin S., Bedioui F., Devynck J. New electropolymerized nickel porphyrin films. Application to the detection of nitric oxide in aqueous solution // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. Vol. 408, № 1-2. P. 261-265.

92. Allietta N., Pansu R., Bied-Charreton C., Albin V., Bedioui F., Devynck J. New conducting polymers: preparation and spectroscopic properties of zinc-porphyrin and anthraquinone-coated electrodes // *Synthetic metals*. 1996. Vol. 81, № 2-3. P. 205-210.
93. Carvalho de Medeiros M.A., Cosnier S., Deronzier A., Moutet J.C. Synthesis and characterization of a new series of Nickel (II) meso-tetrakis (polyfluorophenyl) porphyrins functionalized by Pyrrole Groups and their electropolymerized films // *Inorganic chemistry*. 1996. Vol. 35, № 9. P. 2659-2664.
94. Ballarin B., Masiero S., Seeber R., Tonelli D. Modification of electrodes with porphyrin-functionalised conductive polymers // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998. Vol. 449, № 1-2. P. 173-180.
95. Walter M.G., Wamser C.C. Synthesis and characterization of electropolymerized porphyrin nanofibers // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2007. Vol. 1013. Article number 1013-Z04-07.
96. Carvalho de Medeiros M.A., Gorgy K., Deronzier A., Cosnier S. Design of new electropolymerized polypyrrole films of polyfluorinated Zn (II) and Mn (III) porphyrins: Towards electrochemical sensors // *Materials Science and Engineering: C*. 2008. Vol. 28, № 5. P. 731-738.
97. Bedioui F., Devynck J., Bied-Charreton C. Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films: design and applications // *Accounts of Chemical Research*. 1995. Vol. 28, № 1. P. 30-36.
98. Bedioui F., Devynck J., Bied-Charreton C. Electropolymerized manganese porphyrin films as catalytic electrode materials for biomimetic oxidations with molecular oxygen // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1996. Vol. 113, № 1-2. P. 3-11.
99. Elemans J.A., Van Hameren R., Nolte R.J., Rowan A.E. Molecular materials by self-assembly of porphyrins, phthalocyanines, and perylenes // *Advanced Materials*. 2006. Vol. 18, № 10. P. 1251-1266.
100. Maruyama H., Segawa H., Sotoda S., Sato T., Kosai N., Sagisaka S., Shimidzu T., Tanaka K. Electrochemical construction of ultrathin film composed of quasi two-dimensional porphyrin polymers // *Synthetic metals*. 1998. Vol. 96, № 2. P. 141-149.
101. Bedioui F., Trevin S., Albin V., Guadalupe M., Villegas G., Devynck J. Design and characterization of chemically modified electrodes with iron (III) porphyrinic-based polymers: Study of their reactivity toward nitrites and nitric oxide in aqueous solution // *Analytica chimica acta*. 1997. Vol. 341, № 2-3. P. 177-185.
102. Vorotyntsev M.A., Vasilyeva S.V. Metallocene-containing conjugated polymers // *Advances in colloid and interface science*. 2008. Vol. 139, № 1-2. P. 97-149.

103. Anderson H.L. Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers // *Chemical Communications*. 1999. № 23. P. 2323-2330.
104. Liddell P.A., Gervaldo M., Bridgewater J.W., Keirstead A.E., Lin S., Moore T.A., Moore A.L., Gust D. Porphyrin-based hole conducting electropolymer // *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, № 1. P. 135-142.
105. Rault-Berthelot J., Paul-Roth C., Poriel C., Juillard S., Ballut S., Drouet S., Simonneaux G. Comparative behaviour of the anodic oxidation of mono-, di- and tetra-arylporphyrins: Towards new electroactive materials with variable bandgaps // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008. Vol. 623, № 2. P. 204-214.
106. Paul-Roth C.O., Letessier J., Juillard S., Simonneaux G., Roisnel T., Rault-Berthelot J. Synthesis, solid-state molecular structure and polymerization of a transubstituted meso-porphyrin with thienyl pendant arms // *Journal of Molecular Structure*. 2008. Vol. 872, № 2-3. P. 105-112.
107. Umeyama T., Takamatsu T., Tezuka N., Matano Y., Araki Y., Wada T., Yoshikawa O., Sagawa T., Yoshikawa S., Imahori H. Synthesis and photophysical and photovoltaic properties of porphyrin–furan and–thiophene alternating copolymers // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113, № 24. P. 10798-10806.
108. Martin R.E., Diederich F. Linear monodisperse  $\pi$ -conjugated oligomers: model compounds for polymers and more // *Angewandte Chemie International Edition*. 1999. Vol. 38, № 10. P. 1350-1377.
109. Harvey P.D. Recent Advances in Free and Metalated Multiporphyrin Assemblies and Arrays; A Photophysical Behavior and Energy Transfer Perspective // *The Porphyrin Handbook*. Vol. 18. Multiporphyrins, Multiphthalocyanines and Arrays. / ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. San Diego: Academic Press, 2003. P. 63-250.
110. Osuka A., Shimidzu H. Meso, meso-linked porphyrin arrays // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1997. Vol. 36, № 1-2. P. 135-137.
111. Yoshida N., Aratani N., Osuka A. Poly(zinc (II)-5, 15-porphyrinylene) from silver (I)-promoted oxidation of zinc (II)-5, 15-diarylporphyrins // *Chemical Communications*. 2000. № 3. P. 197-198.
112. Tsuda A., Nakano A., Furuta H., Yamochi H., Osuka A. Doubly meso- $\beta$ -Linked Diporphyrins from Oxidation of 5, 10, 15-Triaryl-Substituted NiII–and PdII–Porphyrins // *Angewandte Chemie International Edition*. 2000. Vol. 39, № 3. P. 558-561.
113. Aratani N., Osuka A. Directly linked porphyrin arrays // *The Chemical Record*. 2003. Vol. 3, № 4. P. 225-234.

114. Tsuda A., Nakamura Y., Osuka A. Synthesis of meso- $\beta$  doubly linked porphyrin tapes // *Chemical communications*. 2003. № 9. P. 1096-1097.
115. Tsuda A., Osuka A. Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into infrared // *Science*. 2001. Vol. 293, № 5527. P. 79-82.
116. Jin L.M., Chen L., Yin J.J., Guo C.C., Chen Q.Y. A Facile and Potent Synthesis of meso, meso-Linked Porphyrin Arrays Using Iodine (III) Reagents // *European journal of organic chemistry*. 2005. Vol. 2005, № 18. P. 3994-4001.
117. Wang L., Li H., Deng J., Cao D. Recent advances in porphyrin-derived sensors // *Current Organic Chemistry*. 2013. Vol. 17, № 24. P. 3078-3091.
118. Biesaga M., Pyrzyńska K., Trojanowicz M. Porphyrins in analytical chemistry. A review // *Talanta*. 2000. Vol. 51, № 2. P. 209-224.
119. Negut C.C., Stefan-van Staden R.I., van Staden J.F. Porphyrins-as active materials in the design of sensors. An overview // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020. Vol. 9, № 5. Article number 051005.
120. Lvova L., Di Natale C., Paolesse R. Porphyrin-based chemical sensors and multisensor arrays operating in the liquid phase // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. Vol. 179. P. 21-31.
121. Будников Г.К. Что такое химические сенсоры // *Соросовский образовательный журнал*. 1998. № 3. С. 72-76.
122. Saleem M., Sayyad M.H., Karimov K.S., Yaseen M., Ali M. Cu (II) 5, 10, 15, 20-tetrakis (4'-isopropylphenyl) porphyrin based surface-type resistive-capacitive multifunctional sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009. Vol. 137, № 2. P. 442-446.
123. Ma X., Sun J., Wang M., Hu M., Li G., Chen H., Huang J. Effects of fluorination in the ring of zinc tetraphenylporphyrin on its gas-response to volatiles at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006. Vol. 114, № 2. P. 1035-1042.
124. Vilar M.R., El-Beghdadi J., Debontridder F., Naaman R., Arbel A., Ferraria A.M., Do Rego A.B. Development of nitric oxide sensor for asthma attack prevention // *Materials Science and Engineering: C*. 2006. Vol. 26, № 2-3. P. 253-259.
125. Fauzi F., Rianjanu A., Santoso I., Triyana K. Gas and humidity sensing with quartz crystal microbalance (QCM) coated with graphene-based materials—A mini review // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021. Vol. 330. Article number 112837.
126. Brunink J.A.J., Di Natale C., Bungaro F., Davide F.A.M., D'Amico A., Paolesse R., Boschi T., Faccio M., Ferri G. The application of metalloporphyrins as coating material for quartz microbalance-based chemical sensors // *Analytica chimica acta*. 1996. Vol. 325, № 1-2. P. 53-64.

127. Montméat P., Madonia S., Pasquinet E., Hairault L., Gros C.P., Barbe J.M., Guillard R. Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors // *IEEE Sensors Journal*. 2005. Vol. 5, № 4. P. 610-615.
128. Palaniappan A., Moochhala S., Tay F.E., Phua N.C., Su X. Selective and enhanced nitric oxide detection using hemoprotein/silica hybrids // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008. Vol. 133, № 1. P. 241-243.
129. Paolesse R., Mandoj F., Marini A., Di Natale C. Porphyrin-Based Chemical Sensors // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Volume 9. / ed. by Nalwa H.S. Valencia: American Scientific Publishers, 2004. P 21-42.
130. Amao Y., Okura I. Optical oxygen sensor devices using metalloporphyrins // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2009. Vol. 13, № 11. P. 1111-1122.
131. Lee S.K., Okura I. Optical Sensor for Oxygen Using a Porphyrin-doped Sol–Gel Glass // *Analyst*. 1997. Vol. 122, № 1. P. 81-84.
132. Bizzarri A., Koehler H., Cajlakovic M., Pasic A., Schaupp L., Klimant I., Ribitsch V. Continuous oxygen monitoring in subcutaneous adipose tissue using microdialysis // *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 573. P. 48-56.
133. Richardson T.H., Dooling C.M., Worsfold O., Jones L.T., Kato K., Shinbo K., Kaneko F., Treggoning R., Vysotsky M.O., Hunter C.A. Taking advantage of optical and electrical properties of organic molecules for gas sensing applications // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 393, № 1-2. P. 259-266.
134. Richardson T.H., Dooling C.M., Worsfold O., Jones L.T., Kato K., Shinbo K., Kaneko F., Tregoning R., Vysotsky M.O., Hunter C.A. Gas sensing properties of porphyrin assemblies prepared using ultra-fast LB deposition // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. Vol. 198. P. 843-857.
135. Pedrosa J.M., Dooling C.M., Richardson T.H., Hyde R.K., Hunter C.A., Martín M.T., Camacho L. Influence of molecular organization of asymmetrically substituted porphyrins on their response to NO<sub>2</sub> gas // *Langmuir*. 2002. Vol. 18, № 20. P. 7594-7601.
136. Amao Y., Nakamura N. Optical CO<sub>2</sub> sensor with the combination of colorimetric change of  $\alpha$ -naphtholphthalein and internal reference fluorescent porphyrin dye // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004. Vol. 100, № 3. P. 347-351.
137. Amao Y., Komori T. Optical CO<sub>2</sub> sensor of the combination of colorimetric change of  $\alpha$ -naphtholphthalein in poly (isobutyl methacrylate) and fluorescent porphyrin in polystyrene // *Talanta*. 2005. Vol. 66, № 4. P. 976-981.

138. Smith V.C., Batty S.V., Richardson T., Foster K.A., Johnstone R.A.W., Sobral A.J.F.N., Rocha Gonsalves A.M.d'A. Chlorine sensing properties of porphyrin thin films // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 284. P. 911-914.
139. Nwachukwu F.A., Baron M.G. Polymeric matrices for immobilising zinc tetraphenylporphyrin in absorbance based gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003. Vol. 90, № 1-3. P. 276-285.
140. Qin W., Parzuchowski P., Zhang W., Meyerhoff M.E. Optical sensor for amine vapors based on dimer– monomer equilibrium of indium (III) octaethylporphyrin in a polymeric film // *Analytical chemistry*. 2003. Vol. 75, № 2. P. 332-340.
141. Salleh M.M., Yahaya M. Enriching the selectivity of metalloporphyrins chemical sensors by means of optical technique // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002. Vol. 85, № 3. P. 191-196.
142. Sallam G., Shaban S.Y., Nassar A., El-Khouly M.E. Water soluble porphyrin as optical sensor for the toxic heavy metal ions in an aqueous medium // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. Vol. 241. Article number 118609.
143. Wang E., Romero C., Santiago D., Syntilas V. Optical anion sensing characteristics of indium-porphyrin and lipophilic dichlorofluorescein doped polymer films // *Analytica chimica acta*. 2001. Vol. 433, № 1. P. 89-95.
144. Özbek O., Isildak Ö., Berkel C. The use of porphyrins in potentiometric sensors as ionophores // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2020. Vol. 98, № 1-2. P. 1-9.
145. Quintino M.S.M., Araki K., Toma H.E., Angnes L. Batch injection analysis utilizing modified electrodes with tetra-ruthenated porphyrin films for acetaminophen quantification // *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. 2002. Vol. 14, № 23. P. 1629-1634.
146. Quintino M.S.M., Winnischofer H., Araki K., Toma H.E., Angnes L. Cobalt oxide/tetra-ruthenated cobalt-porphyrin composite for hydrogen peroxide amperometric sensors // *Analyst*. 2005. Vol. 130, № 2. P. 221-226.
147. Quintino M.S.M., Araki K., Toma H.E., Angnes L. New hydrazine sensors based on electropolymerized meso-tetra (4-sulphonatephenyl) porphyrinate manganese (III)/silver nanomaterial // *Talanta*. 2008. Vol. 74, № 4. P. 730-735.
148. Wu L., Lei J., Zhang X., Ju H. Biofunctional nanocomposite of carbon nanofiber with water-soluble porphyrin for highly sensitive ethanol biosensing // *Biosensors and Bioelectronics*. 2008. Vol. 24, № 4. P. 644-649.

149. Gong F.C., Xiao Z.D., Cao Z., Wu D.X. A selective artemisinin-sensor using metalloporphyrin as a recognition element entrapped in the Au-nanoparticles-chitosan modified electrodes // *Talanta*. 2007. Vol. 72, № 4. P. 1453-1457.
150. Liu Y., Yan Y.L., Lei J., Wu F., Ju H. Functional multiwalled carbon nanotube nanocomposite with iron picket-fence porphyrin and its electrocatalytic behavior // *Electrochemistry communications*. 2007. Vol. 9, № 10. P. 2564-2570.
151. Kurzątkowska K., Shpakovsky D., Radecki J., Radecka H., Jingwei Z., Milaeva E. Iron (III) porphyrin bearing 2, 6-di-tert-butylphenol pendants deposited onto gold electrodes for amperometric determination of l-histidine // *Talanta*. 2009. Vol. 78, № 1. P. 126-131.
152. Schäferling M., Bäuerle P. Porphyrin-functionalized oligo- and polythiophenes // *Journal of Materials Chemistry*. 2004. Vol. 14, № 7. P. 1132-1141.
153. Canales C., Ramírez G. Glassy carbon electrodes modified with supramolecular assemblies generated by  $\pi$ -stacking of Cobalt (II) octaethylporphyrins. A 4 electrons-dioxygen reduction reaction occurring at positive potentials // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 173. P. 636-641.
154. Kaplan A., Soifer L., Eliyahu D., Korin E., Bettelheim A. Electrocatalytic activity towards oxygen reduction of electropolymerized cobalt porphyrin doped with ionic-liquid-functionalized graphene // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, № 7. P. H481-H485.
155. Wu Z.S., Chen L., Liu J., Parvez K., Liang H., Shu J., Sachdev H., Graf R., Feng X., Müllen K. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from cobalt porphyrin-based conjugated mesoporous polymers // *Advanced materials*. 2014. Vol. 26, № 9. P. 1450-1455.
156. Sun Z., Li J., Zheng H., Liu X., Ye S., Du P. Pyrolyzed cobalt porphyrin-modified carbon nanomaterial as an active catalyst for electrocatalytic water oxidation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, № 20. P. 6538-6545.
157. Han A., Jia H., Ma H., Ye S., Wu H., Lei H., Han Y., Cao R., Du P. Cobalt porphyrin electrode films for electrocatalytic water oxidation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. Vol. 16, № 23. P. 11224-11232.
158. Lin S., Diercks C.S., Zhang Y.B., Kornienko N., Nichols E.M., Zhao Y., Paris A.R., Kim D., Yang P., Yaghi O.M., Chang C.J. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO<sub>2</sub> reduction in water // *Science*. 2015. Vol. 349, № 6253. P. 1208-1213.
159. Gulppi M.A., Recio F.J., Tasca F., Ochoa G., Silva J.F., Pavez J., Zagal J.H. Optimizing the reactivity of surface confined cobalt N<sub>4</sub>-macrocyclics for the electrocatalytic

oxidation of L-cysteine by tuning the Co (II)/(I) formal potential of the catalyst // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 126. P. 37-41.

160. Jahan M., Bao Q., Loh K.P. Electrocatalytically active graphene–porphyrin MOF composite for oxygen reduction reaction // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, № 15. P. 6707-6713.

161. He Q., Mugadza T., Hwang G., Nyokong T. Mechanisms of electrocatalysis of oxygen reduction by metal porphyrins in trifluoromethane sulfonic acid solution // *International Journal of Electrochemical Science*. 2012. Vol. 7, № 8. P. 7045-7064.

162. Liu B., Brückner C., Lei Y., Cheng Y., Santoro C., Li B. Cobalt porphyrin-based material as methanol tolerant cathode in single chamber microbial fuel cells (SCMFCs) // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 257. P. 246-253.

163. Hijazi I., Bourgeteau T., Cornut R., Morozan A., Filoramo A., Leroy J., Derycke V., Joussetme B., Campidelli S. Carbon nanotube-templated synthesis of covalent porphyrin network for oxygen reduction reaction // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136, № 17. P. 6348-6354.

164. Zhao H.Z., Chang Y.Y., Liu C. Electrodes modified with iron porphyrin and carbon nanotubes: application to CO<sub>2</sub> reduction and mechanism of synergistic electrocatalysis // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013. Vol. 17. P. 1657-1664.

165. Morozan A., Joussetme B., Palacin S. Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4, № 4. P. 1238-1254.

166. Vengatesan S., Cho E., Oh I.H. Development of non-precious oxygen reduction reaction catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells based on substituted cobalt porphyrins // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 29. P. 621-626.

167. Cheng N., Kemna C., Goubert-Renaudin S., Wieckowski A. Reduction reaction by porphyrin-based catalysts for fuel cells // *Electrocatalysis*. 2012. Vol. 3. P. 238-251.

168. Тарасевич М.Р., Бекетаева Л.А., Ефремов Б.Н., Загудаева Н.М., Кузнецова Л.Н., Рыбалка К.В., Сосенкин В.Е. Электрохимические свойства сажи АД-100 и АД-100, промотированной пирополимером тетра (p-метоксифенил) порфирина кобальта // *Электрохимия*. 2004. Т. 40, № 5. С. 612-622. [Tarasevich M.R., Beketaeva L.A., Efremov B.N., Zagudaeva N.M., Kuznetsova L.N., Rybalka K.V., Sosenkin V.E. Electrochemical properties of carbon black AD-100 and AD-100 promoted with pyropolymer of cobalt tetra (p-methoxyphenyl) porphyrin // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004. Vol. 40, № 5. P. 542-551.]

169. Yao B., Li C., Ma J., Shi G. Porphyrin-based graphene oxide frameworks with ultra-large d-spacings for the electrocatalyzation of oxygen reduction reaction // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. Vol. 17, № 29. P. 19538-19545.
170. Shigehara K., Anson F.C. Electrocatalytic activity of three iron porphyrins in the reductions of dioxygen and hydrogen peroxide at graphite electrodes // *The Journal of Physical Chemistry*. 1982. Vol. 86, № 14. P. 2776-2783.
171. Yuan S., Shui J.L., Grabstanowicz L., Chen C., Commet S., Reprogue B., Xu T., Yu L., Liu D.J. A highly active and support-free oxygen reduction catalyst prepared from ultrahigh-surface-area porous polyporphyrin // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. Vol. 52, № 32. P. 8349-8353.
172. Riquelme M.A., Isaacs M., Lucero M., Trollund E., Aguirre M.J., Canales J. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide at polymeric cobalt tetra (3-amino (phenyl) porphyrin glassy carbon-modified electrodes // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2003. Vol. 48, № 2. P. 89-92.
173. Salimi A., MamKhezri H., Hallaj R., Zandi S. Modification of glassy carbon electrode with multi-walled carbon nanotubes and iron (III)-porphyrin film: Application to chlorate, bromate and iodate detection // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, № 20. P. 6097-6105.
174. Araki K., Angnes L., Azevedo C.M., Toma H.E. Electrochemistry of a tetraruthenated cobalt porphyrin and its use in modified electrodes as sensors of reducing analytes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995. Vol. 397, № 1-2. P. 205-210.
175. Li X., Fu Y., Sun C. Fabrication of covalently attached multilayer film electrode containing iron porphyrin and its electrocatalysis toward sulfite // *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. 2003. Vol. 15, № 21. P. 1707-1712.
176. Vélez J. H., Muena J.P., Aguirre M.J., Ramfrez G., Herrera F. Electrochemical oxidation of sulfite in aqueous solution by glassy carbon electrode modified with polymeric Co (II) meso-tetrakis (2-thienyl) porphyrin // *International Journal of Electrochemical Science*. 2012. Vol. 7, № 4. P. 3167-3177.
177. Jasinski R. Cobalt phthalocyanine as a fuel cell cathode // *Journal of the Electrochemical Society*. 1965. Vol. 112, № 5. P. 526-528.
178. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Электрокатализ на металлопорфиринах // *Успехи химии*. 1980. Т. 49, № 8. С. 1498-1522. [Tarasevich M.R., Radyushkina K.A. Electrocatalysis on Metalloporphyrins // *Russian Chemical Reviews*. 1980. Vol. 49, № 8. P. 718-730.]

179. Тарасевич М.Р. Электродкатализ для топливных элементов // *Альтернативная энергетика и экология*. 2012. № 1. С. 56-81.
180. Scherson D.A., Palencsar A., Tolmachev Y., Stefan I. Transition Metal Macrocycles as Electrocatalysts for Dioxygen Reduction // *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Vol. 10. Electrochemical Surface Modification. Thin Films, Functionalization and Characterization / ed. by Alkire R.C., Kolb D.M., Lipkowski J., Ross P.N. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 191-288.
181. Forshey P.A., Kuwana T. Electrochemistry of oxygen reduction. 4. Oxygen to water conversion by iron (II)(tetrakis (N-methyl-4-pyridyl) porphyrin) via hydrogen peroxide // *Inorganic Chemistry*. 1983. Vol. 22, № 5. P. 699-707.
182. Coetzee J.F., Cunningham G.P., McGuire D.K., Padmanabhan G.R. Purification of Acetonitrile as a Solvent for Exact Measurements // *Analytical Chemistry*. 1962. Vol. 34, № 9. P. 1139-1143.
183. Graczyk-Zajac M., Vassiliev S.Y., Vorotyntsev M.A., Tsirlina G.A. Electropolymerization of pyrrole in acetonitrile as affected by the nature of substitute and deposition potential // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010. Vol. 14. P. 2039-2048.
184. Laha J.K., Dhanalekshmi S., Taniguchi M., Ambroise A., Lindsey J.S. A scalable synthesis of meso-substituted dipyrromethanes // *Organic process research & development*. 2003. Vol. 7, № 6. P. 799-812.
185. Vorotyntsev M.A., Zinovyeva V.A., Konev D.V. Mechanisms of electropolymerization and redox activity: fundamental aspects // *Electropolymerization: concepts, materials and applications* / ed. by Cosnier S., Karyakin A. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. P. 27-50.
186. Пат. 190893 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/03, G 01 N 27/30. Ячейка для спектрофотометрии электролитов в процессе электрохимических исследований / Конеv Д.В., Антипов А.Е., Воротынцев М.А., Локтионов П.А., Глазков А.Т., Пичугов Р.Д., Петров М.М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ), Москва – заявка 2018137150; заявл. 22.10.2018; опубл. 16.07.2019, бюл. № 20. – 12 с.
187. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. Практикум по электрохимии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1991. 288 с.
188. Paul E.W., Ricco A.J., Wrighton M.S. Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices // *The Journal of Physical Chemistry*. 1985. Vol. 89, № 8. P. 1441-1447.

189. Schiavon G., Sitran S., Zotti G. A simple two-band electrode for in situ conductivity measurements of polyconjugated conducting polymers // *Synthetic metals*. 1989. Vol. 32, № 2. P. 209-217.
190. Morvant M.C., Reynolds J.R. In situ conductivity studies of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) // *Synthetic metals*. 1998. Vol. 92, № 1. P. 57-61.
191. Smie A., Synowczyk A., Heinze J., Alle R., Tschuncky P., Götz G., Bäuerle P.  $\beta$ ,  $\beta$ -Disubstituted oligothiophenes, a new oligomeric approach towards the synthesis of conducting polymers // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998. Vol. 452, № 1. P. 87-95.
192. Hjelm J., Handel R.W., Hagfeldt A., Constable E.C., Housecroft C.E., Forster R.J. Conducting polymers containing in-chain metal centers: electropolymerization of oligothieryl-substituted  $\{M(\text{tpy})_2\}$  complexes and in situ conductivity studies,  $M = \text{Os (II), Ru (II)}$  // *Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 44, № 4. P. 1073-1081.
193. Skompska M., Mieczkowski J., Holze R., Heinze J. In situ conductance studies of p- and n-doping of poly (3, 4-dialkoxythiophenes) // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. Vol. 577, № 1. P. 9-17.
194. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Lange U., Tolmachev Y.V., Skompska M. Atomic force microscopy study of conducting polymer films near electrode's edge or grown on microband electrode // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 110. P. 452-458.
195. Lange U., Mirsky V.M. Chemiresistors based on conducting polymers: A review on measurement techniques // *Analytica Chimica Acta*. 2011. Vol. 687, № 2. P. 105-113.
196. Vorotyntsev M.A., Konev D.V. Primary and secondary distributions after a small-amplitude potential step at disk electrode coated with conducting film // *Electrochimica acta*. 2011. Vol. 56, № 25. P. 9105-9112.
197. Diaz A.F., Castillo J.I., Logan J.A., Lee W.Y. Electrochemistry of conducting polypyrrole films // *Journal of electroanalytical Chemistry and Interfacial electrochemistry*. 1981. Vol. 129, № 1-2. P. 115-132.
198. Kadish K.M., Caemelbecke E.V., Royal G. Electrochemistry of metalloporphyrins in nonaqueous media // *The Porphyrin Handbook*. Vol. 8. Electron Transfer / ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego: Academic Press, 2000. P. 1-114.
199. Devillers C.H., Lucas D., Dime A.K., Rousselin Y., Mugnier Y. Exploring the redox reactivity of magnesium porphine. Insight into the origins of electropolymerisation // *Dalton Transactions*. 2010. Vol. 39, № 9. P. 2404-2411.
200. Rolle S.D., Konev D.V., Devillers C.H., Lizgina K.V., Lucas D., Stern C., Herbst F., Heintz O., Vorotyntsev M.A. Efficient synthesis of a new electroactive polymer of Co (II)

porphine by in-situ replacement of Mg (II) inside Mg (II) polyporphine film // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 204. P. 276-286.

201. Bruckenstein S., Brzezinska K., Hillman A.R. EQCM studies of polypyrrole films. 1. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically permselective conditions // *Electrochimica Acta*. 2000. Vol. 45, № 22-23. P. 3801-3811.

202. Topart P.A., Noel M.A.M. High-frequency impedance analysis of quartz crystal microbalances. 2. Electrochemical deposition and redox switching of conducting polymers // *Analytical Chemistry*. 1994. Vol. 66, № 18. P. 2926-2934.

203. Heinze J.R., Bilger R. Ion movements during redox switching of polypyrrole-experiment and simulation // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1993. Vol. 97, № 3. P. 502-506.

204. Skompska M., Vorotyntsev M.A., Goux J., Moise C., Heinz O., Cohen Y.S., Levi M.D., Gofer Y., Salitra G., Aurbach D. Mechanism of redox transformation of titanocene dichloride centers immobilized inside a polypyrrole matrix-EQCM and XPS evidences // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50, № 7-8. P. 1635-1641.

205. Chao F., Costa M., Tian C. Modification of poly (3-methylthiophene)(PMeT) structure during electrochemical doping-undoping, studied by in situ atomic force microscopy (ECAFM) // *Synthetic metals*. 1995. Vol. 75, № 2. P. 85-94.

206. Duffitt G.L., Pickup P.G. Permselectivity of polypyrrole in acetonitrile // *The Journal of Physical Chemistry*. 1991. Vol. 95, № 24. P. 9634-9635.

207. Duffitt G.L., Pickup P.G. Enhanced ionic conductivity of polypyrrole due to incorporation of excess electrolyte during potential cycling // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992. Vol. 88, № 10. P. 1417-1423.

208. Ogawa T., Nishimoto Y., Yoshida N., Ono N., Osuka A. Completely Regioselective Synthesis of Directly Linked meso, meso and meso,  $\beta$  porphyrin dimers by one-pot electrochemical oxidation of metalloporphyrins // *Angewandte Chemie International Edition*. 1999. Vol. 38, № 1-2. P. 176-179.

209. L'her M., Pondaven A. Electrochemistry of phthalocyanines // *The Porphyrin Handbook*. Vol. 16. Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization / ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego: Academic Press, 2003. P. 117-170.

210. Marcelli A., Foggi P., Moroni L., Gellini C., Salvi P.R., Badovinac I.J. Relaxation properties of porphyrin, diprotonated porphyrin, and isoelectronic tetraoxaporphyrin dication in the S2 state // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol. 111, № 12. P. 2276-2282.

211. Kadish K.M., Royal G., Van Caemelbecke E., Gueletti L. Metalloporphyrins in Nonaqueous Media: Database of Redox Potentials // *The Porphyrin Handbook*. Vol. 9. Database

of Redox Potentials and Binding Constants / ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego: Academic Press, 2000. P. 1-220.

212. Rocklin R.D., Murray R.W. Chemically modified carbon electrodes: Part XVII. Metallation of immobilized tetra (aminophenyl) porphyrin with manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc, and electrochemistry of diprotonated tetraphenylporphyrin // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1979. Vol. 100, № 1-2. P. 271-282.

213. Pedersen T.G., Lyng T.B., Kristensen P.K., Johansen P.M. Theoretical study of conjugated porphyrin polymers // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 477, № 1-2. P. 182-186.

214. Yamaguchi Y. Theoretical study of two-dimensionally fused zinc porphyrins: DFT calculations // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2009. Vol. 109, № 7. P. 1584-1597.

215. Пат. 2664064 Российская Федерация, МПК С 25 D 17/00. Установка для электроосаждения проводящих полимеров на пористый углеродный носитель / Конев Д.В., Антипов А.Е., Воротынцев М.А., Истакова О.И., Пичугов Р.Д., Петров М.М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ), Москва – заявка 2017140871; заявл. 23.11.2017; опубл. 14.08.2018, бюл. № 23. – 12 с.

216. Gao S., Zhang L., Qiao Y., Dong P., Shi J., Cao S. Electrodeposition of polyaniline on three-dimensional graphene hydrogel as a binder-free supercapacitor electrode with high power and energy densities // *RSC advances*. 2016. Vol. 6, № 64. P. 58854-58861.

217. Di Natale C., Buchholt K., Martinelli E., Paolesse R., Pomarico G., D'Amico A., Lundstrom I., Spetz A.L. Investigation of quartz microbalance and ChemFET transduction of molecular recognition events in a metalloporphyrin film // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009. Vol. 135, № 2. P. 560-567.

218. Montméat P., Madonia S., Pasquinet E., Hairault L., Gros C.P., Barbe J.M., Guillard R. Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors // *IEEE Sensors Journal*. 2005. Vol. 5, № 4. P. 610-615.

219. Paolesse R., Di Natale C., Macagnano A., Davide F., Boschi T., D'Amico A. Self-assembled monolayers of mercaptoporphyrins as sensing material for quartz crystal microbalance chemical sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998. Vol. 47, № 1-3. P. 70-76.