

УДК 544.653.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗО-ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ

А. В. Петров¹, М. И. Базанов, Е. С. Юрина

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

¹Ивановский институт ГПС МЧС России, Россия

E-mail: avp75@inbox.ru

Поступила в редакцию 04.05.11 г.

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-тетрамилтетрабензопорфиринов меди, железа, никеля и кобальта. Изучено влияние диапазона измерений по потенциалу в области 0.5 ÷ -1.4 В и скорости сканирования от 5 до 100 мВ/с на редокс-поведение соединений.

Ключевые слова: порфирин, циклическая вольтамперометрия, окислительно-восстановительный потенциал, электрокаталитическая активность, электровосстановление молекулярного кислорода.

By cyclic voltammetry in alkaline solution investigated electrochemical and electrocatalytic properties of meso-tetramethyltetraenzoporphyrin with copper, iron, nickel and cobalt. Influence of change of potentials in area from 0.5 to -1.4 V and speeds of scanning from 10 to 100 mV/s on cyclic I-E-curves and redox-transformations of catalysts is studied.

Key words: porphyrin, cyclic voltammetry, redox potential, electrocatalytic activity, molecular oxygen electroreduction.

Исследование химических, электрохимических, каталитических и других свойств порфиринов и их структурных аналогов позволяет ученым овладеть механизмом фотосинтеза, фиксации и активирования молекулярного кислорода, получать в лабораторных условиях эффективные модельные соединения хлорофилла, гема крови, цитохрома, пероксиды, каталазы и другие ферментативно-каталитические системы, которые, безусловно, найдут применение в различных областях науки и техники.

Оценивая соотношение работ у нас в стране и за рубежом по синтезу различных производных порфирина и родственных соединений, с одной стороны, и исследованию их свойств, с другой [1–4], следует отметить, что в изучении фундаментальных и прикладных физико-химических свойств этих классов соединений наблюдается значительное отставание от многообразия полученных веществ.

В настоящей работе приведены данные по исследованию электрохимических и электрокаталитических свойств мезо-тетрамилтетрабензопорфирина (ТМетБП) и его комплексов с медью, железом, никелем и кобальтом (рис. 1). Валентность железа в комплексе равна 3, остальные металлы двухвалентны.

Синтез комплексов осуществлялся на кафедре ТТОС Ивановского государственного химико-

технологического университета Л. А. Якубовым и Н. Е. Галаниным по методике, описанной в [5, 6]. Состав и строение комплексов были подтверждены на основании данных элементного анализа, электронной и колебательной спектроскопии.

Электрохимические исследования выполнены в 0.1М водном растворе едкого кали квалификации «хч». Циклические I,E-кривые снимали с использованием потенциостата ПИ-50-1. Регистрацию данных производили с использованием персонального компьютера с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве поляризирующего электрода использовали платиновый электрод. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. В тексте и на рисунках потенциалы приведены относительно этого электрода. Рабочий электрод состоял из углеродистого стержня, боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой. На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы, включающей углеродистый носитель (УТЭ), фторопласт (марки ФП-4Д) и исследуемое вещество. Соотношение по массе указанных компонентов составляло 7:2:1. После завершения эксперимента слой активной массы легко удалялся, и операция нанесения нового слоя могла повторяться многократно.

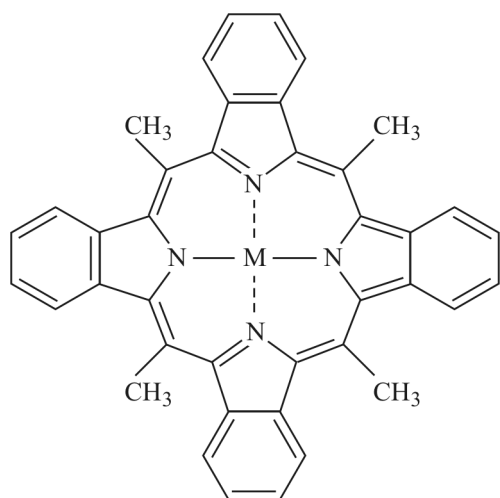


Рис. 1. Структурная формула комплексов мезо-тетраметилтетрабензопорфирина. $M = 2H, Ni, Fe, Co, Cu$

Циклические I, E -кривые были измерены в интервале $0.5 \div -1.4$ В в следующей последовательности:

- в атмосфере аргона (99.99%) до установления постоянного хода потенциодинамической кривой;
- с изменением скорости сканирования (V) от 5 до 100 мВ/с;
- для различных граничных катодных и анодных значений потенциала;
- после насыщения электролита молекулярным кислородом и последующей отдувки аргоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из циклических I, E -кривых (рис.2), снятых в атмосфере аргона при различных скоростях сканирования, получены данные об окислительно-восстановительных процессах, протекающих на исследованных электродах. Идентификация наблюдаемых редокс-процессов осуществлялась на основании данных, имеющих в литературе для соединений, близких по строению [7–12].

На рис. 2 приведены типичные вольтамперные кривые, полученные для всех исследованных соединений. Различие заключается только в положении и в количестве наблюдаемых максимумов на катодных и анодных ходах I, E -кривых.

Из рисунка видно, что для $CuTMeTBП$ наблюдаются процессы, связанные с переходами $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^+$ (пики II_K и II_A), $L \leftrightarrow L^{\cdot-}$ (пики III_K и III_A), а также на катодной ветви кривой имеется пик, отвечающий переходу $L^{\cdot-} \leftrightarrow L^{2-}$ (пик IV_K). Увеличение анодного тока в области положительных потенциалов связано с разрядом ионов

гидроксила на поверхности катализованных электродов. Следует отметить значительную необратимость процесса превращения органического лиганда по первой стадии ($Q_K^{III} \gg Q_A^{III}$), полную необратимость по второй стадии (отсутствие IV_A), по сравнению с процессом превращения иона-комплексобразователя ($Q_K^{II} \approx Q_A^{II}$) для данных экспериментальных условий.

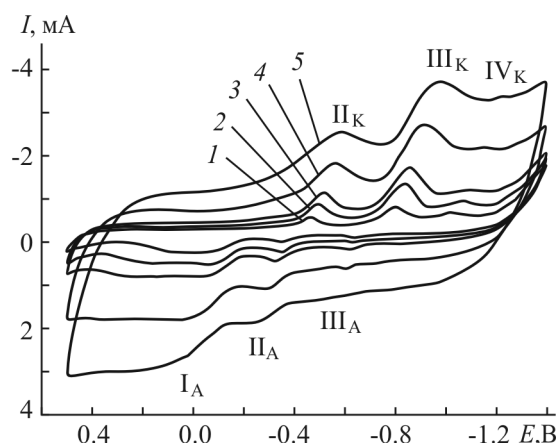


Рис. 2. Влияние скорости сканирования на I, E -кривые для электрода с $CuTMeTBП$. $Ar, V, мВ/с$: 1–5, 2–10, 3–20, 4–50, 5–100

Аналогичные зависимости наблюдаются для $FeTMeTBП$ и $CoTMeTBП$ с той лишь разницей, что для кобальтового комплекса имеется дополнительная пара максимумов с $E_{red/ox} = 0.28$ В, отвечающая процессу окисления (восстановления) по центральному иону металла ($Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$). Для $NiTMeTBП$ и безметалльного лиганда имеются только процессы, связанные с превращениями органической части молекулы (табл.1).

Исследование влияния скорости сканирования (V) на значения окислительно-восстановительных потенциалов (см. табл.2) показало, что при увеличении V происходит смещение катодных максимумов в область отрицательных значений потенциалов, а анодных – в область положительных значений. Наблюдаемые положения катодных ($E_{кат}$) и анодных ($E_{ан}$) максимумов, отвечающих каждому из окислительно-восстановительных процессов, позволили рассчитать значение окислительно-восстановительного потенциала ($E_{red/ox}$) для всех исследованных соединений: $E_{red/ox} = (E_{кат} + E_{ан})/2$ (табл. 1, 2).

Так как значения окислительно-восстановительных потенциалов хоть и не сильно, но зависят от скорости сканирования, сопоставление величин ($E_{red/ox}$) целесообразно проводить при

Таблица 1

Параметры электрохимических процессов для исследованных соединений при $v = 20\text{ мВ/с}$

Соединение	$E_{\text{red/ox}}, \text{ В}$			Процесс IV $E_{\text{кат.}}, \text{ В}$ $\text{L}^{\cdot-} \leftrightarrow \text{L}^{2-}$	$E_{1/2}^{\text{O}_2}, \text{ В}$ при $V=20\text{ мВ/с}$
	Процесс I $\text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}^{2+}$	Процесс II $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^+$	Процесс III $\text{L} \leftrightarrow \text{L}^{\cdot-}$		
ТМеТБП	-	-	-0.86	-1.30	-0.27
NiТМеТБП	-	-	-0.86	-1.26	-0.26
FeТМеТБП	-	-0.43	-0.86	-1.28	-0.26
CoТМеТБП	0,28	-0.57	-0.85	-1.25	-0.20
CuТМеТБП	-	-0.42	-0.74	-1.14	-0.26
УТЭ	-	-	-	-	-0.35

Таблица 2

Влияние скорости сканирования на электрохимические параметры исследуемых процессов для электрода с Cu ТМеТБП

Скорость сканирования, мВ/с	Процесс II $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^+$			Процесс III $\text{L} \leftrightarrow \text{L}^{\cdot-}$			Процесс IV $\text{L}^{\cdot-} \rightarrow \text{L}^{2-}$	$E_{1/2}^{\text{O}_2}, \text{ В}$
	$E_{\text{кат.}}, \text{ В}$	$E_{\text{ан.}}, \text{ В}$	$E_{\text{red/ox.}}, \text{ В}$	$E_{\text{кат.}}, \text{ В}$	$E_{\text{ан.}}, \text{ В}$	$E_{\text{red/ox.}}, \text{ В}$	$E_{\text{кат.}}, \text{ В}$	
5	-0.46	-0.35	-0.40	-0.79	-0.65	-0.72	-1.02	-0.26
10	-0.50	-0.33	-0.42	-0.84	-0.63	-0.74	-1.08	
20	-0.52	-0.32	-0.42	-0.86	-0.61	-0.74	-1.14	
50	-0.56	-0.28	-0.42	-0.92	-0.59	-0.76	-1.20	
100	-0.60	-0.23	-0.42	-0.98	-	-	-1.28	

Доверительный интервал при определении указанных значений потенциалов для серии из 8 опытов при $P = 0.95$ составил $\pm 0.005 \text{ В}$.

постоянной скорости сканирования. Нами была выбрана скорость 20 мВ/с, при которой в дальнейшем проводилось сравнение электрохимических и электрокаталитических свойств всех исследованных соединений.

Анализ полученных данных (см. табл.1) позволяет установить, что электрохимические превращения для исследованного ряда комплексов с металлами могут быть представлены общей схемой:



Видно, что в области потенциалов $0.5 \div -1.4\text{ В}$ превращение исследованных соединений может проходить через ряд последовательных одноэлектронных стадий образования катионных и анионных форм соединений.

При введении в электролит молекулярного кислорода (рис.3, кривая 2) общий характер I, E -кривой не меняется, т.е. на кривой сохраняются катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам восстановления (окисления) цен-

трального иона металла и органического лиганда. Однако, введение молекулярного кислорода в электролит приводит к увеличению катодного тока в области потенциалов от -0.2 до -0.4 В , что обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода. Увеличение тока во времени в этой области потенциалов при циклировании (насыщении) связано с процессами растворения молекулярного кислорода и диффузией его к поверхности рабочего электрода. Для

данного катализатора тридцати циклов при скорости сканирования 20 мВ/с было достаточно для достижения устойчивого характера I, E -кривой.

Следует особо отметить, что если для CuТМеТБП процессы, отвечающие превращению молекулярного кислорода и иона-комплексообразователя, четко разделены по потенциалам друг от друга, то для FeТМеТБП эти процессы располагаются близко и происходит их частичное наложение (рис. 4).

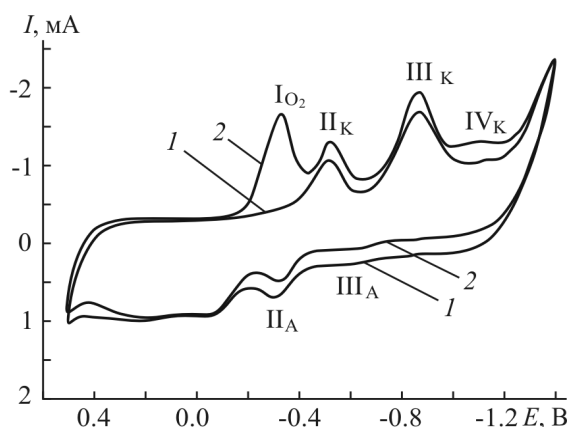


Рис. 3. I, E -кривые для электрода с CuТМеТБП, $V = 20$ мВ/с: 1 – Ar; 2 – O_2 (после 30 циклов)

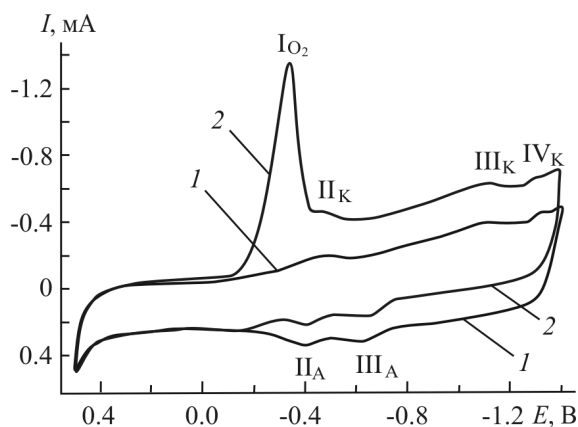


Рис. 4. I, E -кривые для электрода с FeТМеТБП, $V = 20$ мВ/с: 1 – Ar; 2 – O_2

Используя разложение наблюдаемых катодных процессов на гауссовы составляющие (рис. 5), нам удалось разделить данные процессы и определить потенциал полуволны электровосстановления молекулярного кислорода $E_{1/2}^{O_2}$ и редокс-потенциал для процесса превращения иона металла ($Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$). Достоверность аппроксимации данного разделения составила 0.98.

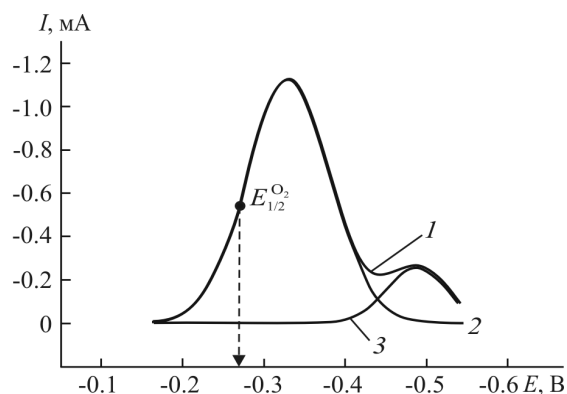


Рис. 5. Фрагмент катодной части I, E -кривой из рис. 4 с разложением на гауссовы составляющие. 1 – результирующая, 2 – катодный процесс I_{O_2} , 3 – катодный процесс II

Для более наглядного представления об изменении потенциала полуволны первой стадии процесса восстановления молекулярного кислорода ($E_{1/2}^{O_2}$) для всех исследуемых веществ эти значения представлены в виде диаграммы (рис. 6).

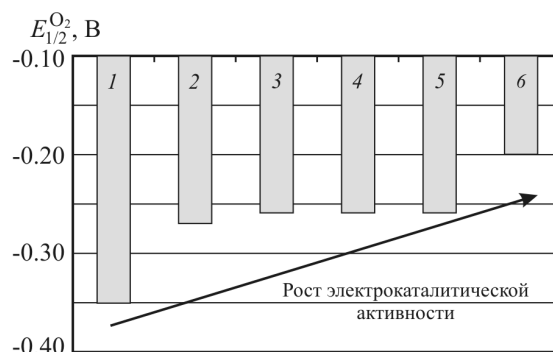


Рис. 6. Значения потенциала полуволны первой стадии процесса восстановления молекулярного кислорода: 1 – УТЭ, 2 – ТМеТБП, 3 – CuТМеТБП, 4 – FeТМеТБП, 5 – NiТМеТБП, 6 – CoТМеТБП

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Для исследованного ряда соединений определены значения окислительно-восстановительных потенциалов для процессов, связанных с превращением иона-комплексообразователя и органического лиганда.

2. Процесс комплексообразования практически не влияет на первую стадию электровосстановления органической части молекулы (за исключением медного комплекса). Значения катодного потенциала для перехода $L \cdot^- \leftrightarrow L^{2-}$ изменяются более значительно и уменьшаются по сравнению с безметалльным соединением.

3. Предложена общая схема последовательных электрохимических процессов превращения для исследованных комплексов мезо-

тетрамилтетрабензопорфина в щелочном растворе для области потенциалов 0.5 ÷ -1.4 В.

4. Увеличение электрокаталитической активности соединений в процессе восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе прослеживается в следующем ряду:



Полученные значения окислительно-восстановительных потенциалов, связанных с превращениями металла-комплексобразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода, могут представлять интерес для составления банка данных по физико-химическим и электрохимическим параметрам органических комплексов с металлами.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2011 годы» (код проекта: 2.1./14169).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karl M. Kadish, Eric Van Caemelbecke, Guy Royal. // *Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media. The Porphyrin Handbook*. 2000. Vol 8, chart. 55. P. 1–114.
2. Базанов М. И., Петров А. В., Жутаева Г. В., Турчанинова И. В., Andrijewski G., Евсеев А. А. // *Электрохимия*. 2004. Т. 40, №11. С.1396–1404.
3. Базанов М. И. *Успехи химии порфиринов* / под ред. О. А. Голубчикова. СПб.: Изд-во НИИ химии, 2007. Т. 5. С. 273 – 292.
4. Zheng Shi, JiuJun Zhang // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111 (19). P. 7084–7090.
5. Галанин Н. Е., Якубов Л. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // *Журн. органич. химии*. 2007. Т. 43, вып. 9. С. 1407–1411.
6. Якубов Л. А., Галанин Н. Е., Шапошников Г. П., Лебедева Н. Ш., Малькова Е. А. // *Журн. общ. химии*. Т. 78, вып. 6. С. 1028–1032.
7. Евсеев А. А., Базанов М. И., Галанин Н. Е., Петров А. В., Andrijewski G. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47, № 10. С. 24–27.
8. Петров А. В., Базанов М. И., Юрина Е. С., Силинг С. А. // *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10, № 1. С. 38–42.
9. Петров А. В., Базанов М. И., Юрина Е. С., Галанин Н. Е., Якубов Л. А., Шапошников Г. П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53, № 6. С. 30–34.
10. Петров А. В., Базанов М. И., Юрина Е. С. // *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10, № 3. С. 141–146.
11. Филимонов Д. А., Турчанинова И. В., Базанов М. И., Майзлиш В. Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54, вып. 2. С. 105–108.
12. Филимонов Д. А., Базанов М. И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т.54, вып.3. С.11–15.