

УДК 541.48:541.138

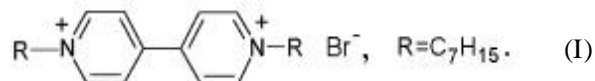
Г.Г. Яремчук, Т.А. Мирная, С.В. Волков, А.Б. Бордюг, Г.В. Климушева

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИКАРБОКСИЭТИЛ 4,4'-ДИПИРИДИЛИЙ ДИХЛОРИДА В ЛИОТРОПНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Изучено электрохимическое и электрооптическое поведение дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице на основе каприлата калия. Определены потенциалы полуволн восстановления двухзарядного катиона дипиридила. Обнаружено, что электрохимические процессы в области потенциалов восстановления дикатиона вызывают изменения электронных спектров поглощения в видимой области длин волн, что обусловлено образованием катион-радикалов, а также их димеров.

Интерес к изучению электрохимических и электрооптических свойств четвертичных солей 4,4'-дипиридила (далее — виологенов) обусловлен возможностью их использования для создания новых фоторефрактивных материалов. Важной особенностью виологенов является их способность принимать участие в обратимых окислительно-восстановительных реакциях с образованием интенсивно окрашенных стабильных катион-радикалов, электронные спектры поглощения которых лежат в видимой и ближней УФ-областях [1]. При этом в исходном состоянии собственно сами виологены бесцветны. Среди большого класса электроактивных соединений виологены занимают особое место, поскольку они обладают высокой скоростью восстановления (10^{-8} — 10^{-9} с) и проявляют электрохромные свойства в растворах, полимерных матрицах и кристаллах, что чрезвычайно важно для практического применения. Благодаря хорошей растворимости виологенов в воде [2] их можно использовать в качестве допантов лиотропных водно-солевых жидкокристаллических матриц [3], например, алканоев металлов. В таких алканоевых матрицах, вследствие их высокой вязкости и хорошей электронодонорной способности, время жизни катион-радикалов может быть значительно большим, чем в других известных матрицах.

Ранее [4] нами было изучено электрохимическое и электрооптическое поведение дигептил 4,4'-дипиридилий дибромида (I) в лиотропной жидкокристаллической среде на основе каприлата калия:

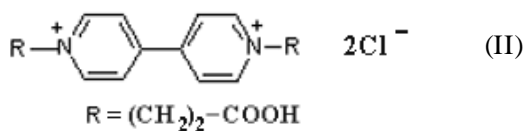


Электрохимическими исследованиями установлено, что дигептил 4,4'-дипиридилий дибромид восстанавливается в две одноэлектронные стадии с потенциалами полуволн -0.448 и -0.590 В. На первой стадии продуктом одноэлектронного восстановления дикатиона дипиридила является окрашенный в интенсивный синий цвет устойчивый катион-радикал. При этом в электронных спектрах поглощения наблюдали появление интенсивных полос поглощения с максимумами в областях 395 и 610 нм. На второй стадии восстановления катион-радикал захватывает еще один электрон, превращаясь в бирадикал, который мгновенно преобразуется в нейтральную молекулу гептилвиологена, характеризующуюся хиноидной структурой [5]. Образец при этом приобретает красный цвет. Увеличение количества димеров и нейтральных хиноидных фрагментов приводило к появлению в электронных спектрах поглощения полос с максимумами при 365 и 520 нм, причем интенсивность полосы поглощения при 610 нм резко падала. Используя критерий Томеша [6], мы установили, что первая стадия двухэлектронного восстановления дигептил 4,4'-дипиридилий дибромида в лиотропной жидкокристаллической матрице является квазиобратимой, а вторая стадия восстановления оказалась необратимой. Тогда как известно [5], что в апротонных растворителях обратимы обе стадии.

Представляло интерес исследовать влияние природы заместителя R при атоме азота виологена на его электрохимические и электрооптические свойства в лиотропном жидком кристалле. В работе [5] показано, что собственное поглощение дикатиона дипиридила (260—270 нм) слабо зависит

как от природы заместителя при атоме азота, так и от природы аниона.

В данной работе изучено электрохимическое и электрооптическое поведение дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида:



В исследуемом виологене II заместитель R имеет электроноакцепторный характер в отличие от ранее изученного виологена I, в котором заместитель R проявляет электронодонорные свойства [4]. Образец представлял собой лиотропную жидкокристаллическую композицию каприлата калия с водой в весовом соотношении компонентов 1:1, допированную 2 % вес. виологена II. Исходные реактивы (каприлат калия и дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорид) подвергали тщательной очистке перекристаллизацией из водно-метанольных растворов. Для приготовления лиотропной жидкокристаллической композиции использовали бидистиллат.

Электрохимические исследования проводили методом циклической вольтамперометрии при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Кривые ток—потенциал фиксировали самопишущим потенциометром ПДП. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Электрохимическая сэндвич-ячейка представляла собой две стеклянные пластинки, внутренняя поверхность которых была покрыта ИТО-электродами на основе $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$. Толщина токопроводящего слоя составляла 20 мкм. Электродом сравнения служила платиновая проволока. Изучение электронных спектров поглощения образцов в видимом и УФ-диапазоне проводили с помощью спектрометра на основе монохроматора МДР-6.

Исследуемый образец помещали между пластинами, разделенными тефлоновыми прокладками толщиной 30 мкм. Предварительно образец продували сухим аргоном для удаления кислорода. При наблюдении в оптический поляризационный микроскоп Amplival образец имел конфокально-коническую или веерную текстуру, характерную для смектика А [3]. Измерения проводили при комнатной температуре ($t = 20^\circ\text{C}$).

Проводимость исследуемой лиотропной жидкокристаллической композиции является ионной. Прохождение тока в таком образце сопровождалось переносом вещества и протеканием на электродах окислительно-восстановительных реакций.

На рис. 1 представлена циклическая вольт-

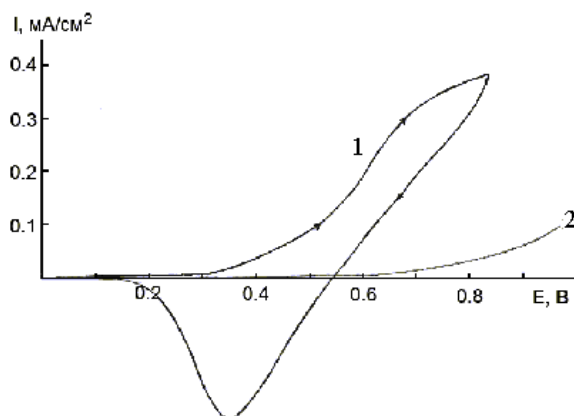


Рис. 1. Циклическая вольт-амперная зависимость (1) дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOK}-\text{H}_2\text{O}$ (1:1); 2 — фоновый электролит.

амперная зависимость исследуемого образца, характеризующаяся наличием размытой волны восстановления с потенциалом полуволны -0.585 V . В отличие от виологена I, в данном случае на вольт-амперной зависимости отсутствует вторая волна восстановления, что свидетельствует, по-видимому, о быстрых последующих превращениях катион-радикалов и при наших условиях проведения эксперимента волны восстановления не разрешились. Для образца II, в отличие от образца I, не наблюдалось изменение цвета от синего к красному. Образец II окрашивался сначала в синий, а затем в интенсивный фиолетовый цвет (смесь синего и красного), что указывает на то, что в системе процессы образования катион-радикалов, их димеров и хиноидных фрагментов протекают практически одновременно.

Как видно из рис. 1, обратный ход вольт-амперной кривой характеризуется наличием одной волны окисления с потенциалом полуволны 0.460 V . Согласно критерию Томаша [6], процессы восстановления дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице протекают химически обратимо и электрохимически необратимо.

Таким образом, замена в виологене электронодонорного гептильного заместителя (I) на электроноакцепторный карбоксиэтильный (II) оказывает заметное влияние на ход вольт-амперной зависимости.

Следует отметить, что значения потенциалов восстановления виологена заметно меньше величин реально прикладываемого напряжения к ячейке при исследовании нами спектральных характеристик образца. Это может быть связано с высо-

кими омическими потерями как на токопроводящих покрытиях стекол, служащих электродами, так и в самом вязком растворе электролита.

Известно, что собственно виологены характеризуются электронными спектрами поглощения, в которых присутствует только одна полоса в области $\lambda=260\text{—}270$ нм, обусловленная $\pi\text{--}\pi^*$ -электронным переходом [1]. Внедрение виологенов в среды различной природы фактически не оказывает влияния на положение этой полосы.

Как и ожидалось, в отсутствие электрического поля исследуемая композиция является абсолютно прозрачной и имеет единственную полосу поглощения в УФ-области при $\lambda=265$ нм. При приложении разности потенциалов, начиная с 2.5 В, в электронном спектре поглощения наблюдаются изменения, связанные с образованием катион-радикалов и их димеризацией (рис. 2). При этом в спектрах сначала появляется характерная для процесса образования катион-радикалов полоса поглощения с максимумом в области 600 нм (рис. 2, кривая 2) и образец приобретает синюю окраску.

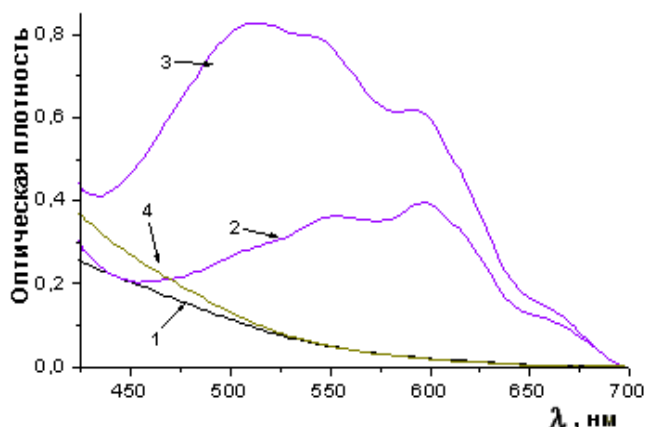


Рис. 2. Спектры поглощения дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридиллий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице до (1) и после приложения напряжения: при 2.5 (2), 3 (3) и 4 В (4).

Следует отметить также наличие плеча при 550 нм, свидетельствующего о присутствии в образце также димеров катион-радикалов. Последующий рост напряжения до 3 В приводит к увеличению интенсивности полос поглощения при 600 и 550 нм и появлению интенсивной полосы поглощения с максимумом в области 510 нм, что свидетельствует об образовании в образце значительного количества димеров катион-радикалов [7]. Действительно, при поляризации в прикатодной области процесс образования димеров должен усилиться, поскольку увеличивается вероятность встречи двух катион-ра-

дикалов. Ожидалось, что образец окрасится в красный цвет, однако в действительности происходит окрашивание образца в интенсивный фиолетовый цвет, который является результатом смешения “синей” и “красной” полос поглощения виологена II, что связано с присутствием в образце наряду с димерами значительного количества мономерных форм дипиридилиевых катион-радикалов. Увеличение напряжения до 4 В (рис. 2, кривая 4) вызывает необратимые изменения в образце, обусловленные электрохимическим разложением водно-солевой жидкокристаллической матрицы, образец полностью обесцвечивается и теряет свои электрохромные свойства.

Таким образом, настоящее исследование показало, что природа заместителя при атоме азота в катионе дипиридила (виологене) не влияет на спектроскопические характеристики исходного виологена, однако вызывает заметные изменения его электрохимического и электрооптического поведения. Более выраженные электроноакцепторные свойства карбоксиэтильного заместителя по сравнению с гептильным заместителем приводят к стабилизации и увеличению времени жизни мономерных форм катион-радикала виологена, что проявляется в отсутствии второй волны восстановления на вольт-амперной зависимости и одновременном существовании в спектрах электронного поглощения полос поглощения, характерных для мономерной и димерной форм дипиридилиевого катион-радикала.

РЕЗЮМЕ. Вивчено електрохімічну та електрооптичну поведінку дикарбоксиетил 4,4'-дипіридилій дихлориду в ліотропній рідкокристалічній матриці на основі капрілату калію. Визначено потенціали напівхвиль відновлення двозарядного катіону дипіридилу. Виявлено, що електрохімічні процеси в області потенціалів відновлення викликають зміни в електронних спектрах поглинання у видимій області довжин хвиль, що обумовлено утворенням катіон-радикалів, а також їх димерів.

SUMMARY. Electrochemical and electrooptical behaviour of bicarboxyethyl 4,4'-bipyridilium dichloride in lyotropic liquid crystalline matrix based on potassium caprylate has been studied. The potentials of redox half-waves for discharged bipyridilium cations have been determined. It has been found that electrochemical processes in the range of redox potentials give rise to the changes of electronic absorption spectra in the visible range, that results from the cation radicals and their dimers formation.

1. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. -М.: Наука, 1984.
2. Мельников Н.Н., Новиков Е.Г., Хаскин Б.А. Химия

и биологическая активность дипиридилов и их производных. -М.: Химия, 1975.

3. *Mitaya T.A., Volkov S.V.* // Green industrial applications of ionic liquids. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439—456.
4. *Яремчук Г.Г., Мирная Т.А., Волков С.В.* // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Сер. хим. -2005. -Вып. 12(35), № 648. -С. 226—229.

5. *Агасян П.К., Жданов С.И.* Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. -М: Наука, 1985.
6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. -New-York: Wiley, 2001.
7. *Иванов В.Ф., Гришина А.Д.* // Изв. АН СССР. Сер. Химия. -1977. -№ 8. -С. 1873—1875.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.05.2007

УДК 544.652:546.11 + 669.74

Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова, Ф.Д. Манилевич

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МАРГАНЦЕВОМ КАТОДЕ

Исследован процесс выделения водорода на марганцевом катоде в хлоридно-хлорнокислом растворе. Для объяснения S-образного перегиба на катодных поляризационных кривых предложено учитывать изменение заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда. Определены значения перенапряжения выделения водорода при различных плотностях тока и нескольких температурах. Показано, что при плотности тока 15.85 А/см^2 следует ожидать достижения безактивационной области электродного процесса.

Марганец обладает большим отрицательным значением стандартного электродного потенциала ($E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1.185 \text{ В}$) [1]. Поэтому электрохимическое извлечение марганца из водных растворов его солей сопровождается конкурирующей реакцией выделения водорода (РВВ) и возможно только при высоком перенапряжении РВВ на нем. Для объяснения часто наблюдаемых низких значений катодных выходов марганца по току, обусловленных параллельно протекающей РВВ, необходимы количественные данные о перенапряжении выделения водорода на марганцевом катоде. Имея такие данные, можно а priori определять величины поляризации электрода, необходимые для получения катодного марганца с приемлемым выходом по току.

Исследования перенапряжения РВВ на марганце немногочисленны [2—6]. Основная информация о РВВ на марганце представлена в литературе именно как об электродном процессе, сопутствующем электроосаждению марганца, то есть приводятся парциальные поляризационные кривые разряда ионов марганца и водорода. Как правило, используются растворы сульфатных или хлоридных электролитов состава x моль/л $\text{MnA} + y$ моль/л NH_4A ($+ n$ моль/л NH_3), где A — анион соответствующей кислоты [7]. Полученные разными

авторами значения перенапряжения выделения водорода на марганцевом катоде при плотности тока 1 А/см^2 находятся в диапазоне $0.80—1.31 \text{ В}$ [2—6]. Большой разброс обусловлен различиями в условиях проведения эксперимента, таких как чистота металлического марганца, используемого в качестве катода, способ обработки его поверхности, состав раствора и наличие в нем нежелательных примесей, усиливающих коррозионное растворение марганца с выделением водорода, методика измерений.

Предлогарифмический множитель b_k в кинетическом уравнении Тафеля, описывающем РВВ на марганце, согласно данным [2, 5], близок к теоретическому его значению для одноэлектронного электродного процесса $b_k = 2.303RT/\alpha F$ при $\alpha = 0.5$ (α — коэффициент переноса электрона, остальные обозначения имеют общепринятые значения). По мнению авторов [8], совместное выделение водорода при электроосаждении марганца определяется кинетическими закономерностями разряда ионов марганца, что свидетельствует о взаимосвязи этих процессов. Высказано предположение [8—10], что в условиях совместного разряда ионов марганца и водорода катодное выделение водорода протекает по каталитическому механизму, согласно которому ионы интермедиатов марганца $\text{Mn}^{(2-n)+}$ являются переносчиками электро-

© Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова, Ф.Д. Манилевич, 2008