

УДК 541.138.3

Д.А. СИДОРОВ, А.А. ПУД

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3-АЛКИЛТИОФЕНОВ

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, г. Киев

С помощью спектроэлектрохимического *in situ* мониторинга процесса электрохимической полимеризации различных 3-алкилтиофенов (ЗАТ) исследованы особенности накопления и гибели в объеме раствора катион-радикалов олигомеров и их дигидрокатионов, десорбировавшихся с поверхности рабочего электрода (анода). Показана зависимость концентрации образующихся продуктов от радиуса катиона щелочного металла и природы аниона фонового электролита. Исследовано влияние алкильного заместителя в тиофеновом кольце на растворимость образующихся олигомерных продуктов.

Введение

Широкое применение поли(3-алкилтиофенов) (ПЗАТ) в фотовольтаических, сенсорных, электрохимических и других устройствах [1] неизбежно сопряжено с продолжающимися исследованиями физических и химических аспектов синтеза и функционирования таких полимеров, направленными на дальнейшее улучшение качества последних. Механизмы химической и электрохимической полимеризации их мономеров достаточно подробно исследованы и описаны в литературе. В частности, известно, что электрохимическая полимеризация 3-алкилтиофенов (ЗАТ) протекает по катион-радикальному механизму с образованием длинных полисопряженных цепей [2]. При этом синтезированный полимер получают в окисленном состо-

янии, в котором положительный заряд скомпенсирован анионами фонового электролита. Соответственно, структура и свойства синтезированных ПЗАТ должны зависеть от природы этих анионов [2]. Некоторое влияние на потенциалы окисления и перенапряжение электрохимической полимеризации тиофеновых производных оказывает и размер катиона фонового электролита [3]. Важной особенностью электрохимической полимеризации ЗАТ является электростатическая десорбция интермедиатных катион-радикалов олигомеров ЗАТ с поверхности анода, где происходит окисление мономера и формируется ПЗАТ покрытие [4].

На примере 3-метилтиофена (ЗМТ), в предварительных экспериментах в растворах перхлоратов щелочных металлов мы обнаружили зависи-

мость количества образующихся в процессе электрохимической полимеризации ЗМТ растворимых олигомеров от ионного состава фонового раствора, связанную, по-видимому, с увеличением констант ассоциации при переходе от Na^+ к Li^+ в ионных парах катион металла – анион электролита [3].

В развитие исследований по влиянию катионно-анионного состава на электрохимической полимеризацию ЗАТ в данной работе нами изучено влияние длины алкильного заместителя и концентрации фонового электролита на особенности этого процесса. В качестве тиюфеновых производных был исследован ряд гомологов: тиюфен, ЗМТ, 3-бутилтиюфен (ЗБТ), 3-гексилтиюфен (ЗГТ).

Экспериментальная часть

Полимеризацию ЗАТ, проводили в 0,1 М и 0,01 М растворах LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 и LiBF_4 в ацетонитриле. Концентрация мономера составляла 0,05 М. В качестве рабочего электрода использовали покрытое проводящим слоем фторированного оксида олова (FTO) стекло площадью 1 см². Процесс полимеризации ЗМТ проводили в гальваностатическом режиме с хронопотенциометрическим контролем при плотности тока 0,1 мА/см². Циклические вольтамперограммы (ЦВАГ) снимали со скоростью развертки потенциала 50 мВ/сек на платиновом точечном электроде ш 1 мм. Потенциалы измеряли относительно Ag/Ag^+ ($\text{Ag}/(0,1 \text{ M AgNO}_3 + 0,1 \text{ M LiClO}_4$ в ацетонитриле) электрода сравнения. Все электрохимические эксперименты выполнены на потенциостате IPC-Pro (Россия, Volta LTD).

Спектроэлектрохимическое исследование процесса осаждения ПЗАТ проводили в герметичной трехэлектродной ячейке, собранной на базе оптической стеклянной кюветы размером 1×2×3 см. Сканирование спектров осуществляли на спектрофотометре Cary 50 (Varian) со скоростью 400 нм/сек, через каждые 90 с, т.е., для выше описанных условий электролиза, через каждые 9 мА·сек пропущенного через систему электричества.

Результаты и обсуждение

Данные, описанные в нашей предшествующей работе [3], на примере полимеризации ЗМТ в электролитах с различным катионным составом свидетельствуют о переходе в раствор заряженных олигомеров (рис. 1). В процессе полимеризации наблюдается зависимость концентрации продуктов окисления 3-метилтиюфена от радиуса катиона. Полученные продукты трансформируются в нейтральные олигомеры с увеличением длины цепи, которые участвуют в полимеризационном процессе и снижают его перенапряжение. Это подтверждается ЦВАГ раствора после синтеза (рис. 2), из которой видно, что для растворов, содержащих наработанный олигомер, процесс полимеризации начинается на ~200 мВ раньше, чем для растворов мономера. Подобный эффект на-

блюдался при электрохимической полимеризации ЗМТ в присутствии небольших количеств тримера тиюфена [5].

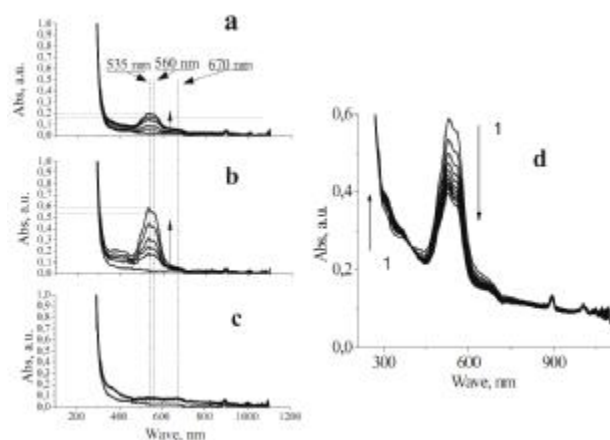


Рис. 1. Электронные спектры объема растворов в ацетонитриле, полученные *in situ* в процессе электрохимической полимеризации ЗМТ в присутствии различных фоновых электролитов: а – LiClO_4 ; б – NaClO_4 ; в – LiBF_4 ; г – после отключения поляризации для LiClO_4 . Спектральные кривые для графиков а, б, и с приведены через каждые 90 мА·с (900 с). На графике е приведены кривые с интервалом в 10 с

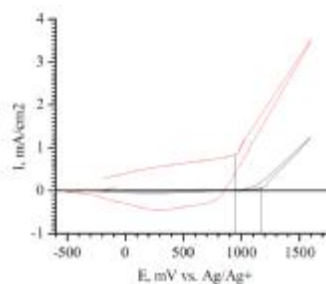


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы после полимеризационного раствора с фоновым электролитом LiClO_4 , в котором содержится как исходный мономер ЗМТ, так и смесь образовавшихся олигомеров

На основании сопоставления полученных электронных спектров (рис. 1) со спектрами для заряженных и нейтральных олигомеров незамещенного и замещенного тиюфенов, приведенных в литературе [4], удалось идентифицировать синтезируемые продукты. Так, наиболее интенсивную полосу с максимумом при 530 нм в спектрах растворимых продуктов полимеризации (рис. 1, а–в) можно отнести к поглощению катион-радикалов тримера ЗМТ в соответствии с результатами [4]. Слабоинтенсивное поглощение в областях 400–450 нм и 610–800 нм мы идентифицировали как соответствующие заряженным димеру и тетрамеру, соответственно.

Мы обнаружили, что влияние на раствори-

мость олигомерных продуктов, образующихся при электрохимическом окислении тиофенов, проявляется в ряду гомологов с разной длиной цепи алкильного заместителя — тиофена, ЗМТ, ЗБТ и ЗГТ. На рис. 3,а приведены электронные спектры растворов в момент выключения анодной поляризации, что соответствует 900 с наработки олигомеров. Из приведенных спектров видно, что наиболее растворимыми являются олигомеры ЗМТ и ЗБТ. Так, если построить зависимость оптической плотности раствора (по высоте пика при 530 нм) от длины цепи заместителя (рис. 3,б), то получим колоколообразную зависимость, выходящую на минимум для ЗГТ. Такой эффект может быть объяснен тем, что при увеличении длины цепи заместителя, наряду с увеличением растворимости олигомеров, уменьшается потенциал их окисления. Как следствие, можно предположить, что для ЗГТ практически все его олигомеры, нарабатанные в начальный период анодного окисления, вовлекаются в процесс полимеризации и формирования покрытия на электроде и не десорбируются в объем раствора.

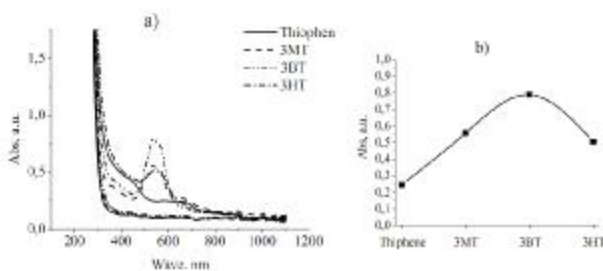


Рис. 3. Влияние алкилзаместителя на растворимость продуктов окисления 3-алкилтиофена: а — электронные спектры объема растворов после 900 с наработки; б — интенсивность поглощение по линии 530 нм в зависимости от длины цепи алкил заместителя

Сравнение электронных спектров продуктов образующихся в 0,1 М и 0,01 М растворах перхлората лития показало, что влияние концентрации соли фонового электролита незначительное и практически не влияет на растворимость образующихся олиготиофенов.

Заключение

Таким образом, полученные данные дают основания пересмотреть некоторые аспекты электрохимической полимеризации тиофенов с учетом влияния не только анионного, но и катионного

состава электролита на развитие этого процесса. В частности, установленный нами рост выхода олигомеров ЗМТ в перхлоратных электролитах с уменьшением размера катиона можно объяснить увеличением констант ассоциации при переходе от Na^+ к Li^+ в ионных парах катион металла — анион электролита. Как следствие, катионы Na^+ слабее, чем Li^+ , ассоциированы с анионами ClO_4^- и перхлорат-анионы легче формируют ионные пары с заряженными олигомерами, облегчая, таким образом, их уход с поверхности анода в раствор.

Также показано значительное влияние заместителей на процесс окисления мономера 3-алкилтиофена. Установлено, что растворимость олигомеров увеличивается с увеличением длины цепи. Однако при переходе от ЗБТ к ЗГТ количество олигомеров в растворе уменьшается. Такой эффект можно объяснить тем, что олигомеры ЗГТ значительно легче окисляются и в большей степени принимают участие в формировании покрытий.

В практическом плане данная работа дает возможность добиться более высокой эффективности электрохимической полимеризации мономеров тиофенового ряда путем подбора ионного состава фонового электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schopf G., Koemehl G. Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers, *Advances in Polymer Science*. — Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1996.
2. Marque P., Roncali J., Garnier F. Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly (3-methylthiophene) thin films // *J. Electroanal Chem.* — 1987. — Vol.218. — P.107-118.
3. Sidorov D.A., Pud A.A. In situ spectroelectrochemical study of dissolved oligomer products formed in the electrochemical polymerization of 3-methylthiophene // *Theoretical and Experimental Chemistry*. — 2010. — Vol.46. — № 3. — P.158-162.
4. Sally N. Haier, Su-Moan Park. *Electrochemistry of Conductive Polymers.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1993. — Vol.140. — № 9. — P.2454-2463.
5. Terthiophene-promoted electropolymerization of 3-methylthiophene is heterogeneous electrocatalysis of polyterthiophene. A general electrocatalytic mechanism / Gianni Zotti, Sandro Zecchin, Gilberto Schiavon, Barbara Vercelli, Anna Berlin // *J. of Electroanalytical Chemistry*. — 2005. — Vol.575. — P.169-175.

Поступила в редакцию 5.05.2011