

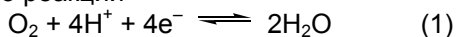
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ) МЕТАНОМ В РАСТВОРЕ И В СОСТАВЕ УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

А.С. Потапов, А.И. Хлебников, М.П. Чернов

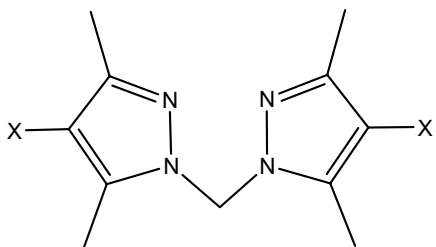
*Исследованы электрохимические свойства комплексных соединений меди(II) с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном и его 4,4'-диiodпроизводным в водном растворе и в составе угольно-пастового электрода. Установлено, что комплексы проявляют электрокаталитическую активность в реакциях восстановления кислорода, пероксида водорода и нитрит-ионов.*

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое восстановление кислорода по реакции



протекает на катоде кислород-водородных топливных элементов, являющихся весьма перспективными источниками энергии благодаря их высокому к.п.д. и удельной емкости [1]. С целью замены дорогостоящей платины ведутся интенсивные поиски новых катализаторов электронного переноса, обеспечивающих протекание процесса (1). Особенно подробно изучены электрокаталитические свойства комплексов кобальта, железа, марганца с макроциклическими лигандами – порфиринами и фталоцианинами [2]. Вместе с тем, эти лиганды являются достаточно труднодоступными соединениями. Комплексы меди(II) с различными хелатообразующими лигандами служат другим примером катализаторов электровосстановления кислорода. В литературе описаны электрокаталитические свойства комплексов меди(II) с производными 1,10-фенантролина [3, 4] и других азотсодержащих гетероциклов [5, 6].



L<sup>1</sup>: X = H; L<sup>2</sup>: X = I

Схема 1

В ходе исследований производных бис(пиразол-1-ил)метана (схема 1) мы получили ряд комплексов меди(II) с этими биден-

татными азотсодержащими лигандами. В данной работе мы сообщаем об электрохимическом поведении комплексов с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном [Cu(L<sup>1</sup>)X<sub>2</sub>] (X=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) и бис(3,5-диметил-4-iodпиразол-1-ил)метаном [Cu(L<sup>2</sup>)Cl<sub>2</sub>].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов меди(II) с производными бис(пиразол-1-ил)метана описан в работе [7].

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-4. Трехэлектродная электрохимическая ячейка была составлена из рабочего (ртутно-пленочного или угольно-пастового) электрода и насыщенных хлорсеребряных вспомогательного электрода и электрода сравнения. Фоновый электролит – 0,1 моль/л KCl. Кислород из растворов удаляли барботированием азота непосредственно перед измерениями.

Формальные потенциалы электродных процессов вычисляли по уравнению  $E_{1/2} = (E_{п.к.} + E_{п.а.})/2$ .

Для приготовления угольно-пастовых электродов использовали графит с низким содержанием примесей металлов марки ГСМ и вазелиновое масло в качестве связующего (25-30 масс%). Содержание модифицирующей добавки комплексов меди(II) в графитовой пасте составляло 0,1 мкмоль комплекса на 1 мг графита. Поверхность электрода обновляли перед регистрацией каждой вольтамперограммы.

Концентрацию рабочего раствора пероксида водорода определяли спектрофотометрически, длина волны 230 нм, молярный коэффициент поглощения  $\epsilon = 81 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ В РАСТВОРЕ И В СОСТАВЕ УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конфигурация координационного центра в комплексах была установлена исходя из данных ИК и электронной спектроскопии, а также молярной электропроводности их растворов [7]. В комплексах с нитратом меди(II) оба нитрат-иона являются бидентатными,

поэтому, учитывая бидентатность органических лигандов  $L^1$  и  $L^2$ , для них следует предполагать шестикоординированную искаженную октаэдрическую структуру. Для комплекса  $[Cu(L^1)Cl_2]$  наиболее вероятна искаженная тетраэдрическая структура (схема 2).

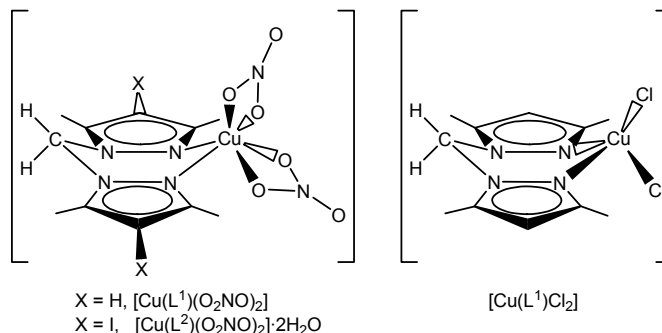


Схема 2

Электрохимические свойства комплексов были исследованы в растворе и в составе угольно-пастового электрода (УПЭ). На циклических вольтамперограммах комплексов, полученных на ртутно-пленочном (РПЭ) и УПЭ в водном растворе наблюдается пик, соответствующий, по-видимому, окислительно-восстановительной паре  $Cu^{2+}/Cu^+$ , уравнение (2) (рис. 1 на примере  $[Cu(L^1)(O_2NO)_2]$ ). Разность  $\Delta E$  между потенциалами анодного  $E_{п.а.}$  и катодного пиков  $E_{п.к.}$  возрастает с увеличением скорости развертки  $v$  потенциала, а величина пикового катодного тока линейно зависит от  $v^{1/2}$ . Это указывает на то, что электродный процесс является квазиобратимым и контролируется диффузией [8]. На УПЭ наблюдается смещение формального потенциала пары  $Cu^{2+}/Cu^+$  в положительную область и существенное увеличение степени необратимости электродного процесса, характеризующейся величиной  $\Delta E$  (таблица 1).



Регистрация циклических вольтамперограмм комплексов, включенных в состав УПЭ, в дифференциально-импульсном режиме позволяет наблюдать по два анодных и катодных пика в области потенциала пары  $Cu^{2+}/Cu^+$  (рис. 2).

В работе [9] возникновение двух пиков восстановления комплексных соединений меди(II) объясняется существенным различием строения координационной сферы ионов  $Cu^{2+}$  и  $Cu^+$ . Для шестикоординированного иона  $Cu^{2+}$  наиболее устойчивой является октаэдрическая конфигурация (или ее искажен-

ные варианты), в то время как стабильной формой комплексов  $Cu^+$  является тетраэдр.

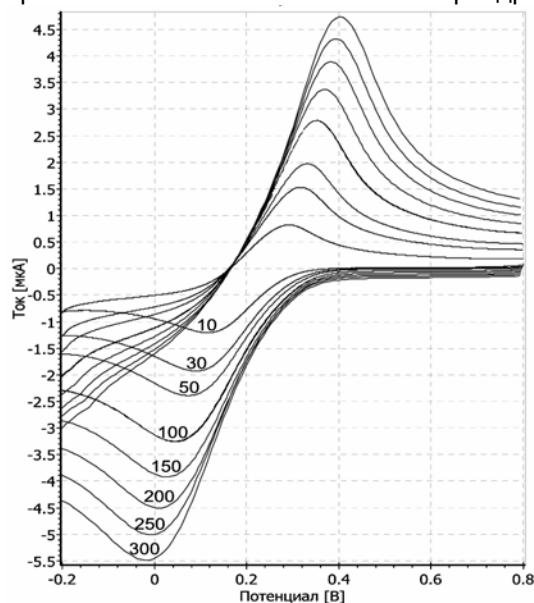


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы комплекса  $[Cu(L^1)(O_2NO)_2]$  в водном растворе ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на фоне 0,1 моль/л KCl: цифрами обозначены скорости постоянно-токовой развертки потенциала в диапазоне +0,8...-0,2 В (относительно насыщенного Ag/AgCl электрода), мВ/с

Процессы, протекающие при регистрации вольтамперограмм, иллюстрируют так называемой квадратной схемой (3) [9]. В левом верхнем и правом нижнем углах расположены стабильные формы комплексов  $Cu^{2+}$  и  $Cu^+$  соответственно. В двух других углах находятся метастабильные формы (на схеме

(3) они отмечены знаком \*), геометрия которых ближе к структуре центрального иона в другой степени окисления. Если переходы одной формы в другую (с константами скоростей  $k_1$  и  $k_2$ ) являются медленными во временном масштабе вольтамперометрического эксперимента (то есть при низких скоростях развертки потенциала), то регистрируются два пика с потенциалами  $E_A$  и  $E_B$ .

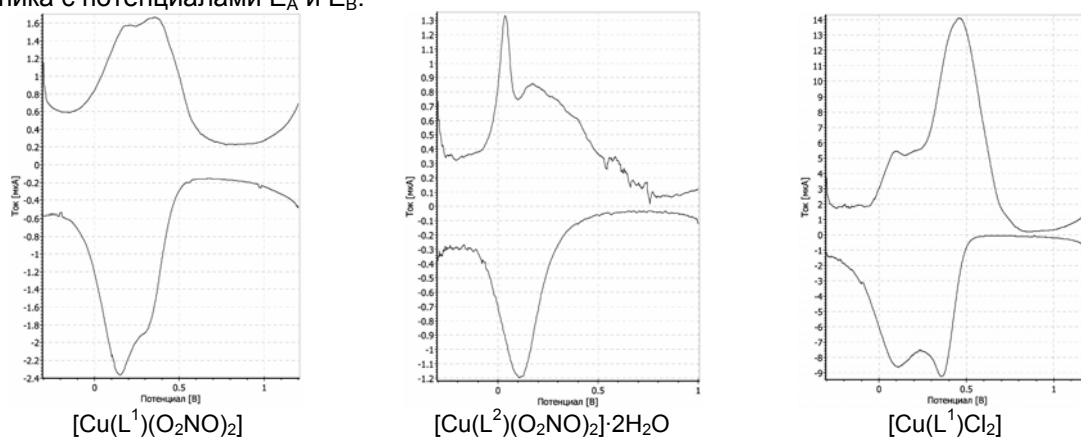
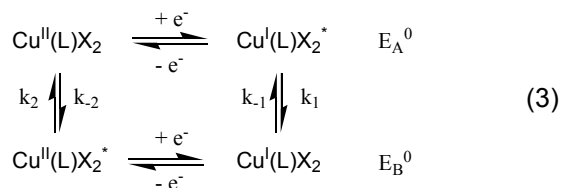


Рисунок 2 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы комплексов меди(II) в составе УПЭ: скорость развертки 50 мВ/с, амплитуда волны  $E_g=10$  мВ, шаг развертки  $dE=2$  мВ

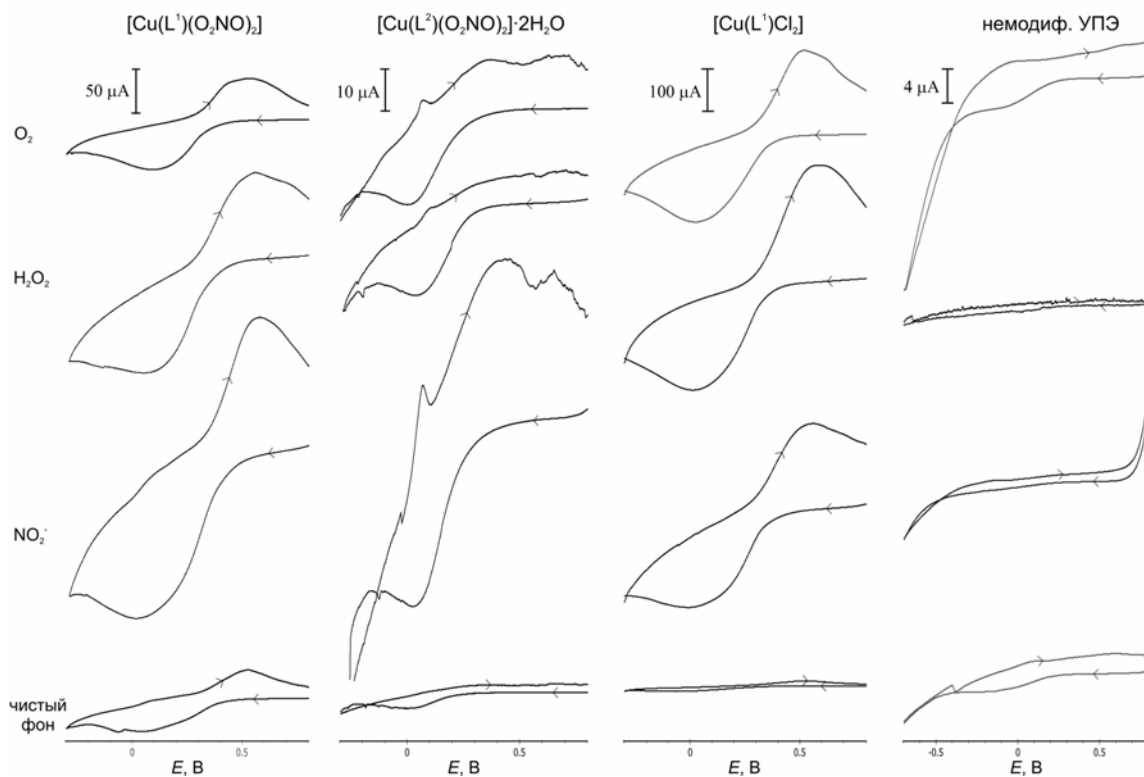


Рисунок 3 – Электрокаталитические свойства комплексов меди(II) в реакциях восстановления кислорода (концентрация  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л), пероксида водорода ( $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и нитрит-иона ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на фоне 0,1 моль/л KCl; скорость постоянно-токовой развертки 50 мВ/с

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С БИС(3,5-ДИМЕТИЛ-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ В РАСТВОРЕ И В СОСТАВЕ УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Таблица 1  
Данные циклической вольтамперометрии комплексов в растворе и в составе модифицированных УПЭ

	РПЭ	УПЭ	Модиф. УПЭ
[Cu(L <sup>1</sup> )(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> ]			
E <sub>п.к.</sub> , мВ	-193	+73	+97
E <sub>п.а.</sub> , мВ	-81	+332	+431
E <sub>1/2</sub> , мВ	-137	+204	+264
ΔE, мВ	112	259	334
[Cu(L <sup>2</sup> )(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O			
E <sub>п.к.</sub> , мВ	-267	-94	-7
E <sub>п.а.</sub> , мВ	-84	579	+365
E <sub>1/2</sub> , мВ	-176	+243	+179
ΔE, мВ	183	673	372
[Cu(L <sup>1</sup> )Cl <sub>2</sub> ]			
E <sub>п.к.</sub> , мВ	-249	-122	-64
E <sub>п.а.</sub> , мВ	-109	+459	+521
E <sub>1/2</sub> , мВ	-179	+169	229
ΔE, мВ	140	337	585

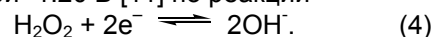
Можно предположить, что в случае рассматриваемых комплексов более интенсивные катодные и анодные пики соответствуют электродным процессам с участием стабильных форм Cu<sup>II</sup>(L)X<sub>2</sub> и Cu<sup>II</sup>(L)X<sub>2</sub>, а менее интенсивные – метастабильных.

Таблица 2  
Характеристики циклических вольтамперограмм электрокаталитических реакций с участием комплексов меди(II)

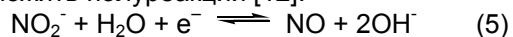
	Анализируемое вещество			
	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Чистый фоновый электролит
[Cu(L <sup>1</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]				
E <sub>п.к.</sub> , мВ	+88	+47	+14	+97
I <sub>п.к.</sub> , мкА	-58,7	-137,5	-202,2	-24,1
E <sub>п.а.</sub> , мВ	+533	+558	+579	+431
I <sub>п.а.</sub> , мкА	52,7	114,0	181,5	24,7
[Cu(L <sup>2</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O				
E <sub>п.к.</sub> , мВ	0	+28	+20	-7
I <sub>п.к.</sub> , мкА	-22,5	-22,5	-46,2	-3,77
E <sub>п.а.</sub> , мВ	+366	–	+443	+365
I <sub>п.а.</sub> , мкА	12,3	–	39,7	2,2
[Cu(L <sup>1</sup> )Cl <sub>2</sub> ]				
E <sub>п.к.</sub> , мВ	+29	+10	-8	-64
I <sub>п.к.</sub> , мкА	-206,3	-261,1	-242,3	-12,9
E <sub>п.а.</sub> , мВ	+518	+583	+558	+521
I <sub>п.а.</sub> , мкА	202,4	280,9	210,6	12,7

Был также исследован отклик модифицированного комплексами меди(II) УПЭ в присутствии кислорода, пероксида водорода и нитрит-ионов. В отсутствие катализаторов переноса электрона пик четырехэлектронного

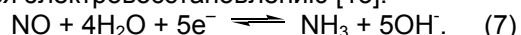
электровосстановления кислорода по реакции (1) наблюдается в области -0.40 мВ (относительно насыщенного каломельного электрода) [10], а пероксид водорода восстанавливается при -1.20 В [11] по реакции



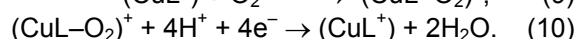
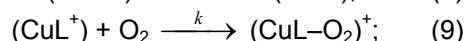
Для восстановления нитрит ионов можно предложить полуреакции [12]:



Моноксид азота также может подвергаться электровосстановлению [13]:



Как видно из рис. 3 и данных таблицы 2, в присутствии кислорода и пероксида водорода значительно возрастают величины пиковых токов, но новых пиков не появляется. Это указывает на то, что каталитическое электрохимическое восстановление O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> наблюдается при потенциалах, близких и несколько более положительных, чем потенциалы восстановления самих комплексов [Cu(L)X<sub>2</sub>]. Такие электрохимические свойства комплексов меди(II) находятся в соответствии с литературными данными [3–6]. Подробное изучение аналогичных процессов с участием комплексов меди(II) с производными 1,10-фенантролина позволило авторам работы [4] предложить следующий механизм электрокатализа:



На первой, электрохимической, стадии происходит генерация каталитически активной восстановленной формы комплекса (уравнение (8)). Затем следует химическая лимитирующая стадия (9) образования комплекса с молекулярным кислородом или пероксидом водорода, в то время как само электровосстановление кислорода с регенерацией каталитической частицы (10) является быстрым [4]. Предполагается, что аналогичные процессы протекают и в случае электровосстановления других соединений.

В работе [4] также указывается, что электрокаталитическая активность комплексов меди(II) коррелирует с их формальными потенциалами восстановления – чем более положителен потенциал, тем менее активен комплекс и наоборот. Каталитическая активность определяется скоростью образования промежуточного комплекса (CuL-O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (реакция (9)). Так как стадия (9) является лимитирующей, то есть определяющей величину

катодного тока, то эту величину  $I_{п.к.}$  можно принять за меру электрокаталитической активности комплексов. Как видно из данных таблицы 2, исследуемые координационные соединения по каталитической активности в реакциях электровосстановления располагаются в ряд  $[Cu(L^1)Cl_2] > [Cu(L^1)(O_2NO)_2] > [Cu(L^2)(O_2NO)_2] \cdot 2H_2O$ . В этом же ряду изменяются в положительном направлении и их формальные потенциалы восстановления  $E_{1/2}$  (таблица 1). Наибольшая активность тетраэдрического комплекса  $[Cu(L^1)Cl_2]$  связана, по-видимому, с необходимостью меньшей перестройки координационной сферы при встраивании в нее дополнительной молекулы кислорода по сравнению с октаэдрическими комплексами нитрата меди(II).

Таким образом, установленная электрокаталитическая активность комплексных соединений меди(II) с производными бис(пиразол-1-ил)метана в реакциях восстановления кислорода, пероксида водорода и нитрит-ионов указывает на возможность изготовления химических сенсоров для определения этих соединений. Преимуществами сенсоров на основе УПЭ являются простота изготовления и легкость обновления рабочей поверхности электрода [14]. Кроме того, возможно применение рассматриваемых комплексов в качестве катализаторов в топливных элементах вместо дорогостоящих платиновых металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Winter M., Brodd R.J. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. – pp. 4245-4270.
2. Ozoemena K., Nyokong T. // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 51. – pp. 2669-2677.
3. Zhang J., Anson F. // J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 341. – pp. 323-341.
4. Lei Y., Anson F. // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. – pp. 5003-5009.
5. Abraham K. Yusuff // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. Vol. 198. – pp. 175-183.
6. Dias V., Fernandes E., Silva L., Marques E., Zhang J., Marques B. // J. Power Sources. 2005. Vol. 142. – pp. 10-17.
7. Potapov A.S., Khlebnikov A.I. // Polyhedron. 2006.
8. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа М.: Мир Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
9. Bernardo M., Robandt P., Schroeder R., Rorabacher D. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. – pp. 1224-1231.
10. Tomat R., Salmaso R., Zecchin S. // Electrochimica Acta. 1994. Vol. 39. – pp. 2475-2479.
11. Wilshire J., Sawyer D. // Acc. Chem. Res. 1979. Vol. 12. – pp. 105-110.
12. Nagao H., Komeda N., Mukaida M., Suzuki M., Tanaka K. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. pp. 6809-6815.
13. Zagal J. // Coord. Chem. Rev. 1992. Vol. 119. – pp. 89-136.
14. Улахович Н.А., Медянцева Э.Л., Будников Г.К. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. – С. 980-998.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II) И Pt(II) В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ

Б.А. Сечкарев, Ф.В. Титов, Д.В. Дягилев, К.А. Бодак, А.А. Владимиров

*В статье отражено систематическое исследование процесса химической сенсibilизации эмульсионных микрокристаллов AgBr кубической огранки комплексными ионами  $[XY_4]^{2-}$ , где  $X = Pd, Pt$ ;  $Y = Cl, Br, SCN, SO_3^{2-}$ . Определены условия позволяющие включать ионы палладия в состав центров скрытого изображения, что приводит к усилению каталитической активности последних.*

### ВВЕДЕНИЕ

Оптимизировать фотографический процесс в галогенидосеребряных фотоматериалах возможно путем использования систем, позволяющих повысить эффективность фотопроцесса за счет более эффективного использования энергии света, уменьшения рассеяния в эмульсионном слое, локализации скрытого изображения (СИ) и повышения

эффективности процессов химико-фотографической обработки материалов. Примером таких систем являются микрокристаллы (МК) AgHal с примесными ионами. Чаще всего в микрокристаллы AgHal, чтобы управлять их фотографическими свойствами, внедряют ионы тяжелых металлов [1].

Формирование скрытого изображения в микрокристаллах галогенида серебра – про-