

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛОПОРФИНОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

О. И. Истакова¹, Д. В. Конев^{1,2}, М. А. Воротынцев^{1,2}

¹⁾ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Россия,

²⁾ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект 31, 119071 Москва, Россия,
e-mail: oistakova@gmail.com

Сообщается о новых представителях семейства полиметаллопорфинов, а именно о полиметаллопорфинах марганца, кобальта и железа типа I (pMnP-I, pCoP-I, pFeP-I), полученных ионным обменом из полипорфина магния типа I (pMgP-I). Все три полимерные пленки получены двухстадийным методом: деметаллирование электрод-модифицирующей пленки pMgP-I путем препаративной обработки раствором трифторуксусной кислоты с образованием безметаллического полипорфина типа I (pH₂P-I) с последующим электрохимически индуцированным включением ионов Co, Mn или Fe из ацетонитрильного раствора перхлоратов кобальта, марганца и железа. Дальнейшая окислительная трансформация полимерных пленок pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I привела к соответствующим полипорфинам типа II, pCoP-II, pMnP-II и pFeP-II, обладающим такими уникальными свойствами, как конденсированная структура полимера с очень высокой плотностью активных центров и высокой электронной проводимостью в очень широком диапазоне потенциалов, в том числе соответствующем нейтральному (незаряженному) состоянию полимерной матрицы. Данные полимеры типа II также проявляют электрокаталитическую активность в отношении электровосстановления кислорода в нейтральной (pH 6,7) и щелочной (pH 13) водных средах, которую оценивали в стационарных условиях. Результаты показывают, что эффективность (независимо от электролита) полученных полиметаллопорфинов сравнима с эффективностью платинового электрода без покрытия.

Ключевые слова: электрополимеризация; электроактивные полимеры; металлопорфины; электровосстановление кислорода.

PREPARATION OF POLYMETALLOPORPHINES WITH TRANSITION METAL CENTRAL IONS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN OXYGEN REDUCTION REACTION

O. I. Istakova¹, D. V. Konev^{1,2}, M. A. Vorotyntsev^{1,2}

¹⁾ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Academician Semenov avenue 1, 142432 Chernogolovka, Russia,

²⁾ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 31, 119071 Moscow, Russia,
Corresponding author: O. I. Istakova (oistakova@gmail.com)

Novel members of polymetalloporphines, namely manganese, cobalt and iron polymetalloporphines of type I (pMnP-I, pCoP-I and pFeP-I) obtained by ion exchange from magnesium polyporphine of type I (pMgP-I) is reported. These polymer films have been obtained via two-step procedure: demetalation of the pMgP-I electrode film via its exposure to trifluoroacetic acid solution, resulting in formation of the metal-free polyporphine of type I (pH₂P-I) followed by electrochemically induced incorporation of Co, Mn or Fe ions from the acetonitrile solution of cobalt, manganese or iron perchlorates. A further oxidative transformation of pCoP-I, pMnP-I, pFeP-I polymer films has led to the corresponding polyporphines of type II, pCoP-II, pMnP-II and pFeP-II, possessing such unique features as condensed polymer structure with a very high density of active sites and high electronic conductivity within a very broad potential range including the one corresponding to the neutral (uncharged) state of the polymer matrix. Polymers of type II also exhibit interesting electrocatalytic activity toward oxygen electroreduction in aqueous neutral (pH 6,7) and alkaline (pH 13) media which was evaluated under steady-state conditions. The results demonstrate that the efficiency (regardless of the electrolyte) of obtained polymetalloporphines is comparable to bare platinum electrode.

Key words: electropolymerization; electroactive polymers; metalloporphines; oxygen electroreduction.

ВВЕДЕНИЕ

Различные оптические и электрохимические свойства, а также высокая химическая и термическая стабильность делают порфирины перспективными материалами для электроники, оптоэлектроники и фотоники. Эти свойства могут быть легко адаптированы к конкретным приложениям путем введения новых ионов металлов в центр порфиринового кольца или путем химической функционализации цепи. Из-за наличия активных каталитических MN₄-центров (где М – это Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ и т.д., а N₄ – это порфириновый гетероцикл), соединения на основе порфирина нашли применение в различных областях электрокатализа, химической и биологической сенсорики и молекулярных фотоэлектрических устройств [1].

Электрохимические свойства металлопорфинов, то есть простейших незамещенных металлопорфиринов, долгое время были мало известны, главным образом из-за отсутствия коммерческой доступности и возможности получения путем многостадийных лабораторных синтезов с низким выходом. С появлением новой трехступенчатой методики синтеза порфина магния (MgP) с относительно высоким выходом, предложенной группой Линдсея [2], значительно возрос интерес к порфинам и порфинсодержащим материалам. Благодаря этому прогрессу стало возможным изучать как поведение этих веществ в растворе, так и процессы, приводящие к образованию полимерных пленок на основе металлопорфина на поверхности электродов путем потенциостатического или потенциодинамического электроокисления мономеров порфина [3]. Также было обнаружено, что дальнейшее окисление полипорфинов типа I приводит к образованию дополнительных связей между соседними порфиновыми кольцами, предположительно в положениях *бета-бета*. Такие конденсированные ленточные структуры (полипорфин типа II, pMgP-II) обладают высокой электронной проводимостью и редокс-активностью в очень широком (более 3 В) диапазоне потенциалов в органических средах [4].

Как упоминалось выше, благодаря своим уникальным свойствам полипорфины, содержащие электрокаталитически активные центры металлов, могут служить мощ-

ными электрокатализаторами и редокс-медиаторами в различных процессах окисления/восстановления. Поэтому наши недавние исследования были сосредоточены на разработке процедур ионообменной замены Mg в полимерных покрытиях pMgP-I и включения в них ионов переходных металлов с сохранением молекулярной структуры исходного полимера. Это было достигнуто путем демееталлирования полимера pMgP-I в трифторуксусной кислоте (ТФУК) или соляной кислоте, что привело к образованию безметаллического полипорфина типа I, pH₂P-I. Последующая обработка демееталлированных полимерных пленок в насыщенных растворах, содержащих ионы Zn или Co в соответствующих температурных интервалах, привела к относительно быстрому (в течение 1 ч) образованию соответствующих полиметаллопорфинов, pZnP-I или pCoP-I [5]. Следует отметить, что ионообменная процедура не меняет ни исходную морфологию полимера, ни его молекулярную структуру, так как электроактивность полимера сохраняется в широком диапазоне потенциалов. Чтобы оптимизировать методологию получения полиметаллопорфинов, недавно был разработан новый синтетический подход, основанный на электрохимической (потенциодинамической) обработке безметаллического полипорфинового покрытия, pH₂P-I, в растворе, содержащем соответствующий ион металла [6]. Такой путь синтеза приводит к гораздо более быстрому процессу получения полиметаллопорфиновой пленки, кроме того, при этом используются разбавленные растворы и комнатная температура.

В настоящей работе на основе существующих препаративных методов и наших предварительных исследований были подготовлены пленки полипорфинов кобальта, марганца и железа типа II (pCoP-II, pMnP-II, pFeP-II) с использованием электрохимически индуцированного ионного обмена. Затем их электрохимическая и электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода были оценены методом циклической вольтамперометрии и в стационарных условиях (поляризационные графики) в водных (щелочных и нейтральных) средах. Эти электрокаталитические свойства сравнивали со свойствами чистого платинового электрода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Мономер порфин магния (MgP) синтезировали по методике Линдсея [2]. Ацетонитрил (АН) квалификации HPLC (Panreac) дегидратировали с помощью молекулярных сит (размер пор 3 Å), используемых в качестве осушителя. Фоновый электролит, гексафторфосфат тетрабутиламмония (TBAPF₆, Fluka), хранили в сушильном шкафу при 80 °C в течение 24 часов перед использованием. 2,6-диметилпиридин (лутидин, 99%) и трифторуксусная кислота (TFAA, > 99%) производства Sigma Aldrich, перхлорат тетраэтиламмония (TEAClO₄, Carlo Erba, 98%).

Все электрохимические измерения были выполнены с использованием потенциостата Elins PI50PRO3 в трехэлектродной электрохимической ячейке, рабочий электрод представлял собой стеклоуглеродный или платиновый диск (геометрическая площадь 0,785 мм²), также в ячейке присутствовал противоэлектрод, представляющий собой платиновую фольгу (отделенную от раствора АН пористой стеклянной перегородкой). Для экспериментов в ацетонитриле в качестве электрода сравнения использовали ион-серебряный электрод Ag/Ag⁺ (АН) (10 ммоль/л AgNO₃ + 0,1 моль/л TBAPF₆ в АН), отделенный от рабочего раствора двойной перегородкой из пористого стекла. Потенциал электрода на 0,1 В отрицательнее, чем формальный потенциал редокс-пары Fc/Fc⁺ в том же растворителе. Для исследова-

ний в водных электролитах в качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод Ag/AgCl/sat. KCl (0,198 В против SHE).

Перед осаждением и электрохимической характеристикой все растворы деаэрировали путем кратковременного наложения вакуума и насыщения аргоном высокой чистоты при помощи системы Шленка. Исходные пленки полипорфина магния типа I (pMgP-I) осаждали путем потенциостатической (0,35 В относительно Ag/Ag⁺) электрополимеризации мономера MgP из его 0,5 ммоль/л раствора в АН с добавлением 0,1 моль/л TBAPF₆ и 1,5 ммоль/л лутидина в качестве протон-акцепторной добавки, согласно ранее описанной методике [3]. Эти условия соответствуют образованию структуры типа I, образованной Mg (II) -содержащими порфиновыми циклами, которые связаны одинарными связями по *мезо-мезо*-положениям. Толщина пленки контролировалась зарядом, пропущенным во время осаждения, где 5 мКл/см² соответствует толщине около 50 нм.

Для получения пленок полипорфинов кобальта, марганца и железа типа I (pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I) электроды, покрытые полипорфином магния (pMgP-I), сначала деме­таллировали в ацетонитрильном растворе ТФУК (1:50) согласно ранее разработанной методике [5]. Включение ионов металлов в структуру пленок деме­таллированного полипорфина (pH₂P-I) осуществлялось при помощи метода электрохимически индуцированного ионного обмена [6]. То есть, для получения пленок pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I электрод с безметаллическим полипорфином (pH₂P-I) метал­лировали в растворе 0,1 моль/л TBAPF₆ в АН, содержащем соль металла: либо 0,5 ммоль/л Co(ClO₄)₂, либо 0,5 ммоль/л Mn(ClO₄)₂, либо 10 ммоль/л Fe(ClO₄)₂·хН₂O, железный порошок (ferrum reductum) и 0,6 ммоль/л ТФУК, наложив 30 (или 20 для получения pFeP-I) вольтамперометрических циклов в диапазоне потенциалов между -1,2 В (для Co), -1,4 В (для Mn) или -1,3 В (для Fe) и +0,4 В со скоростью сканирования 0,1 В/с. Окислительная трансформация pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I в полиметаллопорфины типа II с конденсированной структурой (pCoP-II, pMnP-II и pFeP-II) проводили в гальваностатических условиях в ацетонитрильном растворе 0,1 моль/л TBAPF₆ до тех пор, пока потенциал не достигал 1 В.

Электрокаталитические свойства пленок полипорфинов кобальта, марганца и железа в отношении реакции восстановления кислорода были изучены в растворах 0,1 М TEAClO₄ (рН = 6,7) и 0,1 М NaOH (рН = 13) в стационарном режиме: шаг потенциала 0,05 В, время удержания потенциала 20-50 с, пока ток не достигнет плато.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1, а–в представлены циклические вольтамперограммы электрода с pH₂P-I покрытием, подвергнутым метал­лированию. Они демонстрируют появление и прогрессивный рост токов редокс-переходов, характерных для порфинатных комплексов соответствующих металлов согласно данным работы [7].

Исследования электрокаталитического эффекта проводились на пленках типа-II (со структурой типа "сшитая лента", руководствуясь соображениями существенно меньшей электропроводности полипорфинов типа-I в области потенциалов восстановления кислорода. На рис. 2 приведены стационарные вольтамперограммы электро­восстановления кислорода на рМР с различными ионами металла, введенными по методике электрохимически индуцированного ионного обмена.

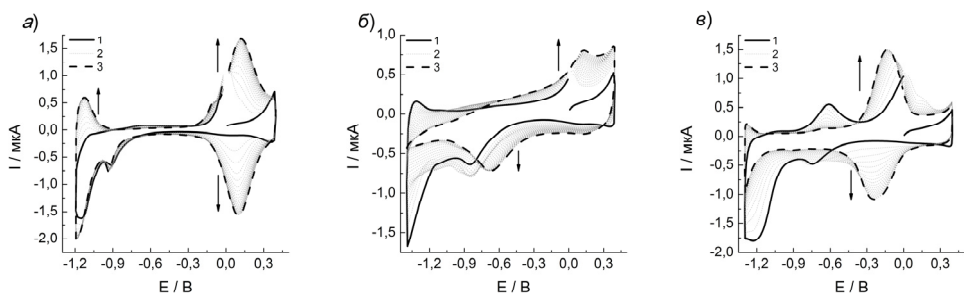


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы платинового электрода с пленкой pH₂P-I в растворе 0,1 моль/л TBAPF₆ (АН), подвергнутого электрохимической поляризации в растворе (а) 0,5 ммоль/л Co(ClO₄)₂ – 0,1 моль/л TBAPF₆ в АН; (б) 0,5 ммоль/л Mn(ClO₄)₂ – 0,1 моль/л TBAPF₆ в АН; (в) 10 ммоль/л Fe(ClO₄)₂·xH₂O, железный порошок, 0,6 ммоль/л ТФУК, 0,1 моль/л TBAPF₆ в АН. (а,б) 1 – первые циклы, 2 – циклы 2-29; 3 – 30-й цикл; (в) 1 – первый цикл, 2 – циклы 2-19; 3 – 20-й цикл. Скорость развертки потенциала 0,1 В/с

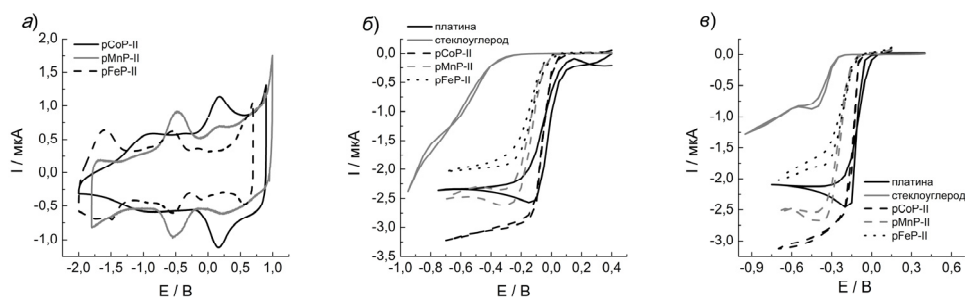


Рисунок 2. (а) Циклические вольтамперограммы пленок pH₂P-II, M = Co, Mn, Fe на платине в 0,1 моль/л TBAPF₆ (АН), скорость развертки потенциала 0,1 В/с; (б, в) Стационарные вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с пленкой pH₂P-II (M = Co, Mn, Fe), а также платинового и стеклоуглеродного электродов без пленок в насыщенном кислороде при 25°C водном электролите состава: (б) – 0,1 моль/л ТЕАСlO₄ (H₂O) (pH=6,7); (в) – 0,1 моль/л NaOH (H₂O) (pH=13). Заряд осаждения исходного pH₂P-I 5 мКл/см²

Полученные значения характерных потенциалов для различных материалов сведены в таблицу. Их значения близки к таковым для компактной платины, что говорит о наличии электрокаталитического эффекта в целевой реакции. Среди полиметаллопорфинов наиболее положительные потенциалы электровосстановления кислорода наблюдаются для рСоР-II, превосходя по этому показателю даже платину.

Потенциалы * пиков и $E_{1/2}$ в процессе электровосстановления кислорода на различных электродах

Раствор	$E_p/E_{1/2}$, В				
	стеклоуглерод	платина	pCoP-II	pMnP-II	pFeP-II
pH 6,7	-0,70/-0,52**	-0,25/-0,02	-0,12/-0,05	-0,20/-0,13	-0,21/-0,12
pH 13	-0,42/-0,33	-0,23/-0,33	-0,17/-0,14	-0,29/-0,23	-0,26/-0,22

* – по шкале ХСЭ

** – волна неявно выражена

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимически индуцированного ионного обмена были получены полипорфины, содержащие ионы кобальта, марганца и железа. Было продемонстрировано, что полученные полипорфины типа II (pMnP-II, pCoP-II и pFeP-II), можно рассматривать как перспективные бесплатиновые электрокатализаторы восстановления кислорода в нейтральных и щелочных электролитах. pCoP-II является более эффективным катализатором реакции восстановления кислорода, его характеристики приближаются к характеристикам компактной платины. Высокая электрокаталитическая активность полученных электроактивных полимеров наблюдается благодаря уникальной структуре полиметаллопорфинов типа II, то есть максимально возможной плотности активных единиц MN_4 и высокой электронной проводимости в очень широком диапазоне потенциалов.

Работа выполнена в рамках Госзадания (AAAA-A19-119061890019-5).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. The Porphyrin Handbook vol. 6: Applications: Past, Present and Future / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R.E. Guilard. – New York: Academic Press, 2000. – 343 p.
2. Direct Synthesis of Magnesium Porphine via 1-Formyldipyrromethane / D.K. Dogutan [et al.] // J Org Chem. – 2007. – Vol. 72, № 13. – P. 5008–5011.
3. Magnesium(II)polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential / M.A. Vorotyntsev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 55, № 22. – P. 6703–6714.
4. Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium(II) polyporphine / M.A. Vorotyntsev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56, № 10. – P. 3436–3442.
5. Synthesis of new electroactive polymers by ion-exchange replacement of Mg(II) by $2H^+$ or Zn(II) cations inside Mg(II) polyporphine film, with their subsequent electrochemical transformation to condensed-structure materials / D.V. Konev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2014. – Vol. 122. – P. 3–10.
6. Electrochemical route to Co(II) polyporphine / O.I. Istakova [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2016. – Vol. 20. – P. 3189–3197.
7. The Porphyrin Handbook vol. 9: Metalloporphyrins in Nonaqueous Media: Database of Redox Potentials / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R.E. Guilard. – New York: Academic Press, 2000. – 420 p.