

4. Бузин М. И., Василенко Н. Г., Тартаковская Л. М., Жуков В. П., Дубовик И. И., Цвапкин Д. Я., Папков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2340.
5. Bostic E. E. // Polymer Preprints. 1989. V. 10. № 2. P. 877.
6. Ibemesi J., Gvozdic N., Keumtin M., Lynch M. J., Meier D. J. // Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 2. P. 18.
7. Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Василенко Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2090.
8. Пат. 59-118342 Япония. 1985.
9. Пат. 61-72532 Япония. 1987.
10. Андрианов К. А., Годовский Ю. К., Свищунов В. С., Папков В. С., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1328.
11. Toshio Takiguchi // J. Organ. Chem. 1958. V. 23. № 4. P. 1216.

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР,  
Москва

Поступила в редакцию  
02.07.91

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР,  
Москва

УДК 541.64:546(562+722)

© 1992 г. Т. В. Верницкая, О. Н. Ефимов, Т. Н. Данильчук

## ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИПИРРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

При электрополимеризации пиррола в присутствии хлоридных солей Fe(III) и Cu(II) последние в микроколичествах включаются в полимерную пленку и вызывают ускорение ее роста. Наблюдаемый на потенциодинамических кривых полипиррольных пленок сдвиг пика в катодную область указывает на изменение окислительно-восстановительных свойств самой полимерной матрицы при включении в нее микроколичеств металлокомплексов. Электрохимическое окисление полипиррольной пленки в этом случае облегчается, так как происходит при менее положительных потенциалах и больших токах.

Известно, что выступающие в роли донантов соли переходных металлов существенно влияют как на процесс электрополимеризации гетероциклов (пиррол, тиофен), так и на строение полимерных пленок [1-3].

Влияние различных металлокомплексных донантов на скорость полимеризации и электрофизические свойства полимерных пленок, в частности полипиррола, исследовано значительно менее детально.

В настоящей работе приводятся предварительные данные по исследованию влияния хлоридных солей Fe(III) и Cu(II) на скорость электроокислительной полимеризации пиррола и электрохимическое поведение полимерных пленок, содержащих эти соединения в качестве металлокомплексных донантов.

Электрополимеризацию пиррола осуществляли в присутствии солей  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$  из растворов 0,1 м.  $\text{NaClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в атмосфере Ar в ячейке с платиновыми рабочим и вспомогательным электродами площадью 0,5  $\text{cm}^2$  и хлорсеребряным электродом сравнения, отделенным от исследуемого раствора солевым мостиком. Циклирование проводили в интервале потенциалов 0–1,3 В со скоростью развертки  $v=20$  мВ/с. Потенциодинамические кривые (ПДКЗ) полипирроль-

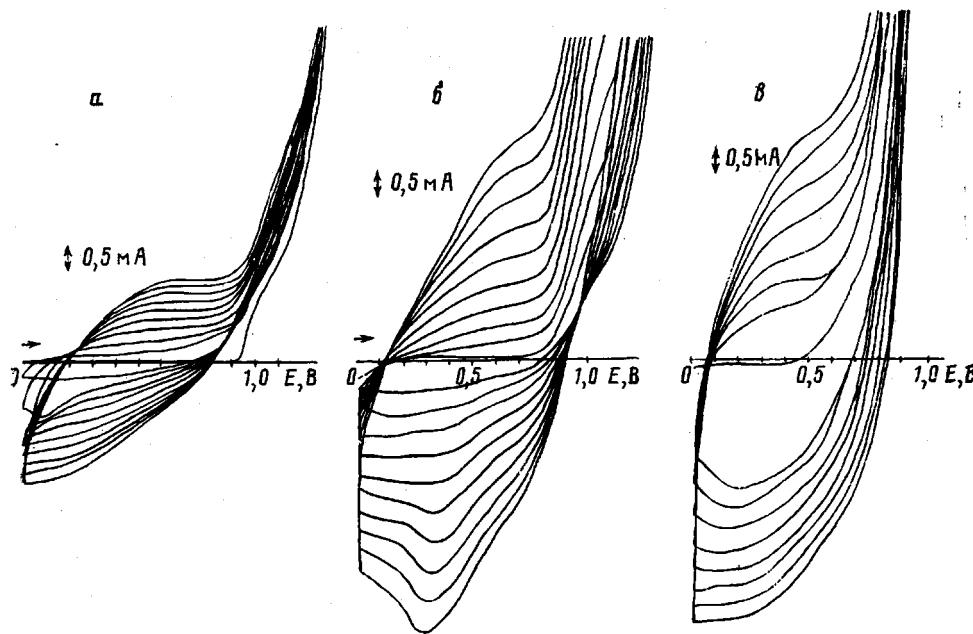


Рис. 1. Потенциодинамические кривые получения полипиррольных пленок при  $v = -20$  мВ/с из раствора 0,04 м. пиррола, 0,1 м.  $\text{NaClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (а); из раствора 0,04 м. пиррола, 0,1 м.  $\text{NaClO}_4$ ,  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (б); из раствора 0,04 м. пиррола, 0,1 м.  $\text{NaClO}_4$ ,  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (в)

ных пленок получали в растворе 0,1 м.  $\text{NaClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в интервале потенциалов  $-1,5 \dots +1,5$  В. Все электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1,1.

Содержание железа в полимерных пленках определяли методом атомно-адсорбционного анализа на спектрофотометре AASI.

Методика синтеза комплекса  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$  описана в работе [4].

На рис. 1 приведены ПДКЗ получения полипиррольных пленок, додированных и недодированных солями Fe(III) и Cu(II). На всех кривых наблюдается плато значений токов на анодной ветви ПДКЗ и следующее за ним резкое увеличение тока. В процессе электрополимеризации пиррола в присутствии комплекса  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$  происходит значительное увеличение токов полимеризации во всем интервале потенциалов (рис. 1, б). Согласно данным анализа, на мономерное звено полимера приходится 0,02 атома Fe, которое, вероятнее всего, включается при электрополимеризации в виде аниона  $\text{FeCl}_4^-$  и вместе с анионами  $\text{ClO}_4^-$  компенсирует положительный заряд полимерной цепи. Из рис. 1, б следует, что внедряющийся даже в таких небольших количествах анион  $\text{FeCl}_4^-$  значительно увеличивает скорость роста пленки.

При получении полипиррольных пленок в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и присутствии  $\text{CuCl}_2$  (рис. 1, в) наблюдается аналогичный эффект.

На рис. 2 приведены ПДКЗ различных полипиррольных пленок в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$ . На ПДКЗ пленки, полученной в присутствии комплекса  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$ , появляется анодный пик с максимумом при потенциале 0,2 В, который смещается в анодную область и уменьшается по амплитуде в последующих циклах (рис. 2, б). Появление этого пика, вероятнее всего, связано с окислением полипиррола при участии хлоридного комплекса Fe, координированного к мономерному звену. Таким образом, включение  $\text{FeCl}_4^-$  в полимерную матрицу облегчает ее окисление, а умень-

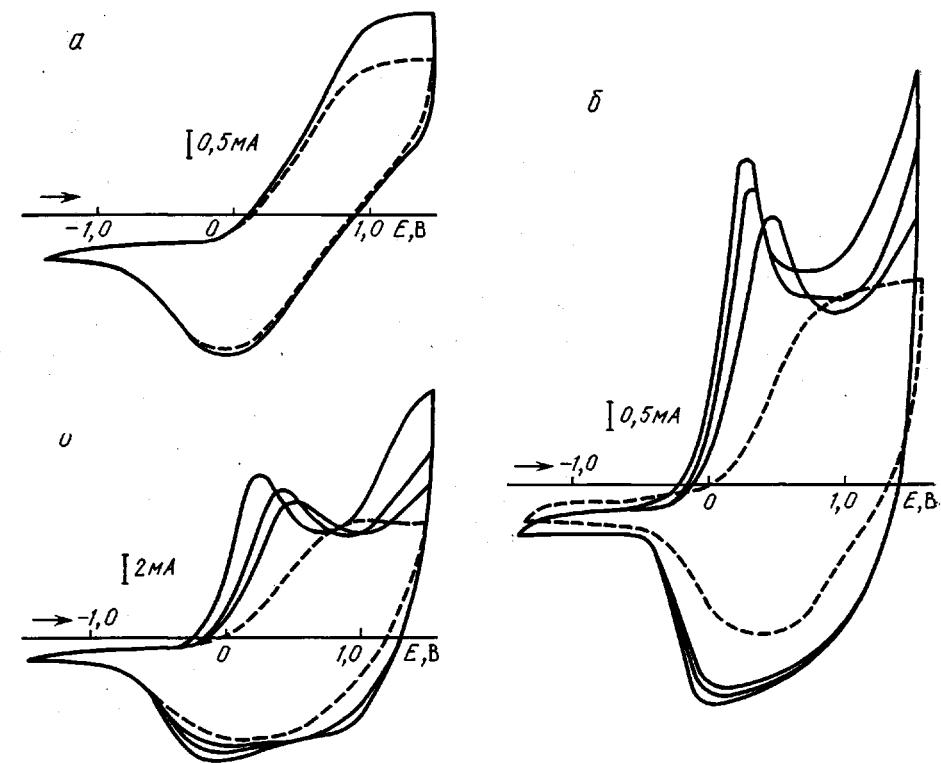


Рис. 2. Потенциодинамические кривые полипиррольных пленок в растворе 0,1 м.  $\text{NaClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при  $v=20 \text{ мВ/с}$ , полученных без добавок хлоридных солей металлов (а), в присутствии комплекса  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$  (б) и в присутствии  $\text{CuCl}_2$  (в). Штриховыми линиями отмечены ПДКЗ пленок, полученных после продувания раствора ячейки кислородом

шение высоты пика может быть связано с вымыванием анионов  $\text{FeCl}_4^-$  в раствор, что подтверждается результатами анализа электролита.

На ПДКЗ полипиррольных пленок, полученных в электролите с добавкой  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и с добавкой  $\text{CuCl}_2$  (рис. 2, в), наблюдается аналогичная картина.

Штриховыми кривыми обозначены ПДКЗ, полученные на пленках после продувания раствора ячейки кислородом. Воздействие кислорода скаживается в необратимом изменении окислительно-восстановительных свойств полимерных пленок.

Таким образом, исследуемые соли существенно ускоряют рост полипиррольных пленок и оказывают значительное влияние на окислительно-восстановительные свойства последних.

Авторы выражают благодарность Е. А. Лаврентьевой за предоставление комплекса  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulszewicz-Bajer L., Pawlicka A., Plenckiewics J., Proń A., Lefrant S. // Synth. Met. 1989. V. 30. P. 335.
2. Przyuski J., Zagórska M., Proń A., Kucharski Z., Suwalski J. // J. Phys. Chem. Solid. 1987. V. 48. № 7. P. 635.
3. Österholm J. E., Passinieni P., Izotalo H., Stabb H. // Synth. Met. 1987. V. 18. P. 243.
4. Lavrentiev I., Korableva L., Lavrentieva E. // Trans. Met. Chem. 1980. V. 5. P. 193.

Институт химической физики  
АН СССР, Черноголовка

Поступила в редакцию  
04.07.91