

УДК 541(49+64):547.551.1

# КОМПЛЕКС АНИЛИНА С ХЛОРИДАТ-АНИОНОМ КАК КАТАЛИЗАТОР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА<sup>1</sup>

© 1997 г. В. В. Абаляева, А. В. Куликов, О. Н. Ефимов

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл. п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 10.01.96 г.

Принята в печать 10.05.96 г.

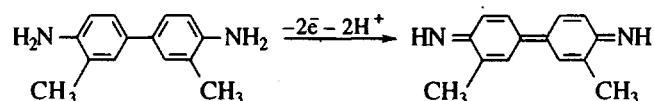
Проведено исследование начальных стадий образования комплекса между анионом  $\text{IrCl}_6^{2-}$  и молекулой анилина. Показано, что комплекс парамагнетен, имеет анионную природу и состав 1 : 2. Присутствие неспаренного спина в комплексе подтверждается данными спектра ЭПР, причем количественный расчет показывает, что один спин находится на две молекулы анилина. Благодаря образованию комплекса между анилином и  $\text{IrCl}_6^{2-}$  происходит окисление анилина с образованием радикальной частицы в реакционной системе. Эта стадия является лимитирующей в электрохимическом синтезе полианилина. В присутствии  $\text{IrCl}_6^{2-}$  она происходит мгновенно и приводит к ускорению электрохимического синтеза полианилина, понижая напряжение синтеза и снимая индукционный период.

Электросинтез полианилина обычно проводят в водных растворах кислот при высоких анодных потенциалах (0–1 В) относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.) [1]. В этих условиях аноды из неблагородных металлов растворяются или покрываются плохо проводящей пленкой продуктов коррозии, что препятствует получению качественных полианилиновых покрытий.

Нами было показано, что добавки хлорокомплексов ряда металлов Fe(III), Cu(II), Mo(V), Rh(III), Pt(IV), Ir(IV) позволяют резко уменьшить или вообще снять индукционный период до начала электросинтеза, в течение которого интенсивно протекают побочные процессы [2–5]. Кроме того, в присутствии этих добавок электросинтез проходит при более низких анодных потенциалах и более высоких плотностях тока, обеспечивая формирование высококачественного покрытия на электроде. Указанные металлокомплексы можно рассматривать как электрокатализаторы (критериями являются понижение потенциала окисления, повышение плотности тока и уменьшение индукционного периода) [6]. Среди них, независимо от при-

роды материала электрода и способа электросинтеза, наиболее эффективным оказался  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

Считается, что именно сильные окислительные свойства  $\text{IrCl}_6^{2-}$  обеспечивают легкое окисление ряда алифатических и ароматических аминов и диаминов с образованием яркоокрашенных форм [7, 8], хотя механизмы этих реакций в большинстве случаев детально не изучены. Например, легко протекает окисление *o*-толидина

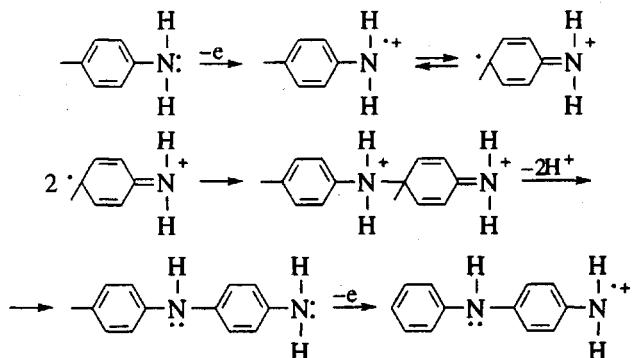


Формальный потенциал системы  $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{-3}$  в зависимости от концентрации электролита и кислотности раствора находится в интервале 0.7–0.8 В относительно нас. к. э. [9], а начало окисления анилина на Pt-электроде в 1 М HCl наблюдается при 0.45–0.65 В относительно нас. к. э. Исходя из этих данных, можно полагать, что  $\text{IrCl}_6^{2-}$  будет легко окислять координированный с ним в комплексе анилин и выступать в роли регенерируемого на электроде окислителя.

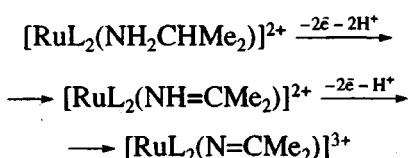
Известно [10], что при электрохимическом и химическом синтезе полианилина лимитирующей стадией является окисление анилина до катион-ра-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33964а).

дикала с последующей дегидромеризацией и образованием *n*-аминодифениламина (ПАДФ), после чего реакция становится автокатализической



Более подробно исследованы реакции химического или электрохимического окисления внутрисферных аминов в координационной сфере комплексов Ru [11]. Например, показано образование иминового производного при электрохимическом окислении аминного комплекса Ru



При этом важная роль отводится процессу окисления центрального атома.

Очевидно, что выяснение механизма электросинтеза полianiлина с участием  $\text{IrCl}_6^{2-}$  требует исследования начальных стадий реакции, т.е. взаимодействия аниона  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с анилином, которое и проведено в настоящей работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексахлоридааты калия и аммония получали по методике [12] из металлического иридия. Чистоту соединений проверяли элементным анализом.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре "Specord UV-VIS".

Спектры ЭПР твердого образца комплекса Ir (навеска порошка 6.6 мг) записывали на радиоспектрометре SE/X 2544 ("Radiopan"). Для определения числа спинов в образце регистрировали спектр ЭПР порошка  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (навеска 15 мг). Спектры ЭПР порошков комплекса Ir и сульфата меди снимали при комнатной температуре и при 77 К в кварцевых тонкостенных ампулах диаметром 5 мм. Модуляция магнитного поля составляла 0.32 мГл и СВЧ-мощность 5 мВт. Число спинов в образце определяли путем сравнения вторых интегралов спектров ЭПР образца и сульфата меди.

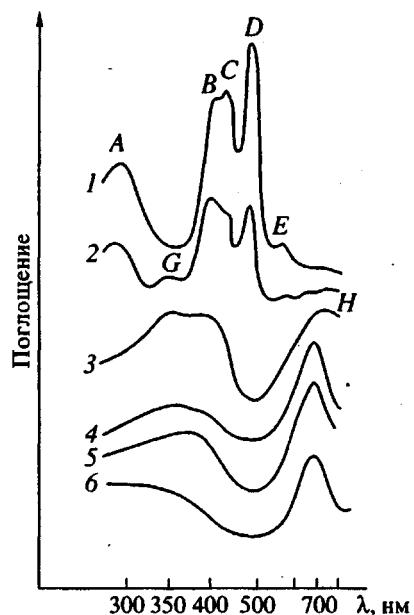


Рис. 1. Изменение спектра раствора  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  в 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) при добавлении анилина. Мольное отношение  $\text{IrCl}_6^{2-}$  : анилин = 1 : 0 (1); 1 : 1 (2); 1 : 2 (3); 1 : 4 (4); 1 : 20 (5); 6 – 0.3 М раствор анилина в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при добавлении нескольких капель раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Для приготовления рабочих растворов использовали соль сульфат аммония (ч. д. а.) в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Электродиализ проводили в трехкамерном электродиализаторе с мембранами из целлофана или микропористого полипропилена. Электроды были выполнены из Pt-сетки,  $S = 3.8 \text{ см}^2$ .

Для электрохимических операций использовали потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и источник постоянного тока ТЕС-9. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ( $E = -0.23$  В). Все значения потенциалов в работе приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Спектроскопическое исследование взаимодействия анилина с $\text{IrCl}_6^{2-}$

В спектре растворов, содержащих  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , наблюдаются полосы поглощения 300(A), 420(B), 435(C), 495(D) и 590 нм (E) (рис. 1, спектр 1), которые полностью совпадают с приведенными в работе [13]. При введении в этот раствор анилина в мольном соотношении, равном единице, происхо-

дит медленное в течение нескольких часов понижение интенсивности всех полос поглощения (в особенности *C* и *D*) и появление новой полосы (*G*) в области 350 нм, которую можно отнести к Ir(III) [13] (спектр 2). Окончательно, судя по интенсивности полосы поглощения  $\text{IrCl}_6^{2-}$  по сравнению с исходным спектром, только половина Ir(IV) переходит в Ir(III). Полное исчезновение полос поглощения  $\text{IrCl}_6^{2-}$  происходит при мольном соотношении анилин :  $\text{IrCl}_6^{2-} = 2$  и сопровождается ростом полосы *G* (перекрывается с полосой поглощения 410 нм той же интенсивности), а также появлением новой полосы *H* в области 760 нм (спектр 3). Таким образом, на полное восстановление Ir(IV) до Ir(III) расходуется две молекулы анилина.

При дальнейшем увеличении соотношения анилин : Ir вид спектра в целом сохраняется, но интенсивность полосы поглощения *H* растет относительно полосы *G*, причем последняя приобретает вид одной широкой области поглощения 350–400 нм без прежнего разделения на два компонента (спектры 4 и 5). Визуально цвет раствора меняется от первоначального зеленого для соотношения анилин :  $\text{IrCl}_6^{2-} = 2$  до голубого при больших соотношениях анилин :  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , и такое изменение цвета в последнем случае происходит мгновенно. Следует отметить, что аналогичный голубой раствор с интенсивной полосой поглощения 750 нм образуется при окислении анилина перманганатом (спектр 6), что позволяет связать появление полосы *H* с окисленной формой анилина.

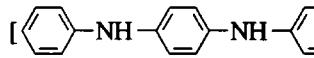
Из раствора с мольным соотношением анилин :  $\text{IrCl}_6^{2-} = 2$  удается выделить комплекс, состав которого, согласно данным элементного анализа, имеет то же соотношение анилина и Ir. Учитывая, что  $\text{IrCl}_6^{2-}$  является одноэлектронным окислителем, можно предположить два варианта существования молекул анилина в комплексе: либо одна из них находится в окисленном радикальном состоянии, а другая в нейтральном, либо они образуют димерный радикал.

Первому варианту противоречат данные ИК-спектроскопии, так как в области валентных колебаний N–H в спектре комплекса присутствует широкая полоса с центром 3430  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как для координированной молекулы анилина ее положение соответствует 3250–3320  $\text{cm}^{-1}$  [14]. Также маловероятно осаждение иридиевого комплекса в виде трудно растворимой соли  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)_2\text{IrCl}_6^{2-}$ . В этом случае следовало бы ожидать появления полосы поглощения в области 2700–3200  $\text{cm}^{-1}$ , которая отсутствует в спектре осадка.

В пользу второго варианта, согласно которому две молекулы анилина в координационной сфере Ir(III) образуют парамагнитный димер, свидетельствуют следующие факты. Присутствие неспаренного спина в комплексе подтверждается данными спектра ЭПР, в котором при 77 К зарегистрирован синглетный сигнал с характерным для свободных радикалов *g*-фактором 2.0030 и шириной линии между максимумами первой производной 0.36 мТл при 77 К и 0.53 мТл при комнатной температуре. Измерения числа спинов при этих температурах дают одинаковую величину  $5 \times 10^{18}$ , что, согласно данным элементного анализа, соответствует одному спину на две молекулы анилина в пределах точности метода ЭПР.

Для парамагнитного иона  $\text{IrCl}_6^{2-}$  *g*-фактор равен 1.82 [15]. Отсутствие этого сигнала в спектре ЭПР подтверждает полный переход Ir(IV) в диамагнитный Ir(III).

В пользу образования димерного радикала свидетельствуют также данные работы [16], в которой было показано, что при одноэлектронном электрохимическом окислении фенилзамещенного соединения ПАДФ до катион-радикала

  $[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-]^+$ , появляется широкая полоса поглощения в области 700 нм и узкая полоса 386 нм. Кроме того, был зарегистрирован спектр ЭПР с *g*-фактором 2.0025 и со сверхтонким расщеплением на ядрах азота. В нашем случае полоса поглощения в области 400 нм могла перекрываться с полосой Ir(III). Отсутствие сверхтонкой структуры, наблюдавшейся в работе [16] при регистрации спектра ЭПР в растворе, возможно, связано с использованием для измерений твердых образцов. Наши попытки провести измерения в растворе были неудачны из-за плохой растворимости комплекса. Спектры поглощения, сходные с наблюдавшимися нами, были получены на ранних стадиях электрохимического окисления анилина и объяснены образованием катион-радикала ПАДФ [17].

Как уже отмечено выше, комплексообразование в растворе при соотношении анилин :  $\text{IrCl}_6^{2-} = 2$  протекает медленно, и по изменению спектра поглощения можно проследить за кинетикой этого процесса, на которую особенно сильно влияют концентрации компонентов комплекса и кислотность раствора. С увеличением концентрации компонентов при неизменном их соотношении полосы поглощения  $\text{IrCl}_6^{2-}$  исчезает быстрее и быстрее возрастают интенсивность полосы *H*, характеризующей образование комплекса анилина с  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . Сложнее выглядит зависимость скорости образования комплекса от кислотности раствора (рис. 2). В интервале концентраций 0.1–0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в спе-

ктре наблюдаются три изобестнические точки 330, 390 и 620 нм, что указывает на присутствие в растворе по меньшей мере двух иридиевых комплексов (вероятно, в разных степенях окисления), переходящих один в другой [18]. При дальнейшем увеличении кислотности среды выше 1 моль/л, первые две из перечисленных изобестнических точек не проявляются и остается только одна в области 620 нм. Скорость превращения Ir(IV) в Ir(III), измеренная по изменению интенсивности пика  $D$ , максимальна в интервале концентрации кислоты 1–5 моль/л (рис. 3, кривая 1) и понижается за его пределами. В то же время интенсивность полосы  $H$  после завершения реакции достигает максимального значения в слабокислых растворах с концентрацией кислоты 0.1–0.5 моль/л (кривая 2).

Такое влияние кислоты, несомненно, указывает на важную роль протонирования реагентов при комплексообразовании. Одно из возможных объяснений состоит в образовании тесной ионной пары  $(C_6H_5NH_3)^+ \dots IrCl_6^{2-}$  с разрушением внешнесферной гидратной оболочки и образованием водородной связи [18], которая обеспечивает предпочтительный путь переноса электрона от анилина к Ir(IV).

Дальнейшее увеличение кислотности может привести к протонированию аниона с образованием менее реакционноспособного  $HIrCl_6^-$  [19], что повлияет не только на скорость переноса электрона, но и на последующее замещение  $Cl^-$  внутри координационной сферы на анилин. Это предположение, учитывающее изменение состава комплексов  $IrCl_6^{2-}$  с анилином при повышении кислотности раствора согласуется с исчезновением изобестнических точек 330 и 390 нм.

#### Исследование комплексообразования анилина с $IrCl_6^{2-}$ методом трехкамерного электродиализа

Метод трехкамерного электродиализа удобен для наблюдения за переносом комплексных ионов в электрическом поле и позволяет установить заряд комплекса и в некоторых случаях его состав.

Электродиализ растворов хлориридатов калия и аммония показал, что перенос  $IrCl_6^{2-}$  из центральной камеры происходит только в анодную камеру, где его можно обнаружить по характерной коричневой окраске, соответствующему спектру поглощения и цветной реакции с анилином. В контролльном опыте без подключения электродиализатора к источнику напряжения бестоковая диффузия отсутствовала.

При введении в центральную камеру анилина и  $IrCl_6^{2-}$  в соотношении, равном двум, уже при плот-

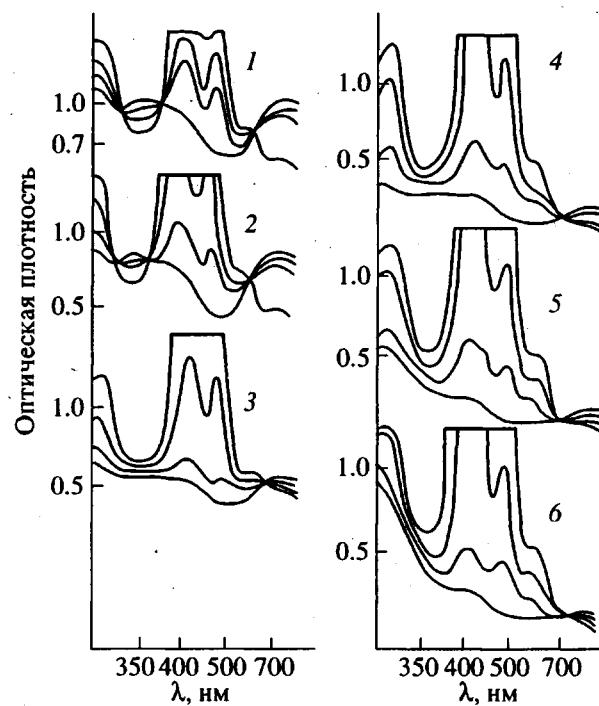


Рис. 2. Спектрофотометрический ход образования комплекса анилина с  $IrCl_6^{2-}$  состава 2 : 1 в  $H_2SO_4$  концентрации 0.1 (1); 0.5 (2); 1.0 (3); 2.5 (4); 5.0 (5) и 7.5 (6).  $[K_2IrCl_6] = 2 \times 10^{-3}$  моль/л.

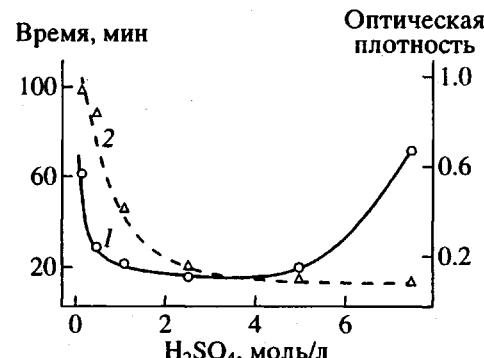


Рис. 3. Время полного превращения Ir(IV) в Ir(III) (по пику  $D$ ) в зависимости от кислотности раствора (1). Оптическая плотность пика  $H$  в конце реакции в зависимости от кислотности раствора (2).  $[IrCl_6^{2-}] = 2 \times 10^{-3}$  моль/л; анилин :  $IrCl_6^{2-} = 2 : 1$  в 0.1 М  $H_2SO_4$ .

ности тока 3–5 мкА/см<sup>2</sup> и напряжении электродиализа 0.2–0.3 В в анодной камере появляется зеленое окрашивание, характерное для комплекса, оптическая плотность которого, однако, слишком мала для регистрации спектра. Тем не менее, из такого раствора можно проводить последующий электросинтез полиианилина при потенциале 0.8 В

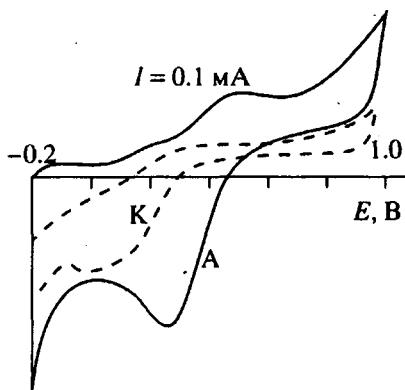


Рис. 4. Цикловольтамперограмма анода (А) и катода (К) в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  после электродиализа раствора комплекса (анилин)<sub>2</sub> $\text{IrCl}_6$  при  $I = 3 \text{ мкА/см}^2$  и последующей выдержки анода и катода при  $\phi = 0.8 \text{ В}$ ,  $v = 10 \text{ мВ/с}$ .

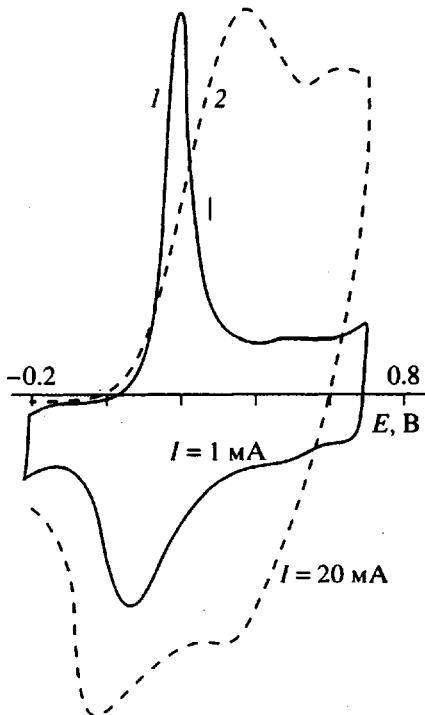


Рис. 5. Цикловольтамперограмма анода в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  после электродиализа раствора комплекса анилин :  $\text{IrCl}_6^{2-} = 2$  (1) и 50 (2) при  $I = 30 \text{ мкА/см}^2$ ,  $v = 50 \text{ мВ/с}$ .

на рабочем электроде, судя по цикловольтамперограмме (рис. 4). Увеличение плотности тока до 20–30 мкА/см<sup>2</sup> сопровождается резким ростом напряжения электродиализа и полимеризацией анилина на аноде непосредственно в ходе электродиализа (рис. 5, кривая 1).

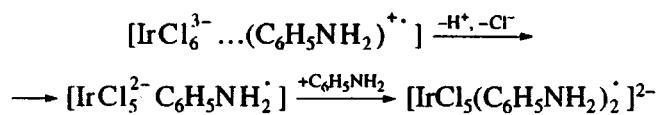
Особенно быстрый электросинтез полианилина наблюдался при увеличении соотношения ани-

лин :  $\text{IrCl}_6^{2-}$  до 50 (рис. 5, кривая 2). При этом на аноде росла толстая пленка, на что указывает сдвиг пиков окисления полианилина на цикловольтамперограмме в анодную область вследствие повышения сопротивления пленки.

#### Возможные пути образования комплекса Ir(III) с анилином

Полученные данные позволяют сделать некоторые заключения о возможном строении комплекса и путях его образования. Наиболее вероятно, что в состав комплекса входят Ir(III) и две молекулы анилина, которые внутри координационной сферы образуют парамагнитный димер. Об этом свидетельствуют результаты спектроскопического исследования взаимодействия  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с анилином, согласно которым исходный  $\text{IrCl}_6^{2-}$  полностью исчезает, только начиная с соотношения анилин :  $\text{IrCl}_6^{2-}$  равного двум, а также совпадающий с ним состав твердого осадка, который выпадает из этого раствора. Спектр ЭПР и количественный расчет с использованием данных анализа подтверждают, что один спин приходится на две молекулы анилина.

В настоящее время без проведения детального кинетического исследования можно высказать только общие соображения относительно последовательности реакций, приводящей к образованию комплекса Ir(III) с двумя молекулами анилина. Вероятнее всего, на первой стадии образуется тесная ионная пара  $[\text{IrCl}_6^{2-} \dots \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ , которая в результате диссоциации солевого протона и переноса электрона от анилина к Ir(IV) превращается в пару  $[\text{IrCl}_6^{3-} \dots \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+]$ . При восстановлении центрального атома металла до Ir(III) комплекс становится более лабильным и происходит замещение иона  $\text{Cl}^-$  на радикал анилина, образовавшийся после депротонирования катион-радикала [20, 21]. Затем следует захват нейтральной молекулы анилина, что и приводит к образованию окончательного комплекса Ir(III), содержащего парамагнитный димер  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]^+$



Образование парамагнитного димера, согласно работам [10, 22], является лимитирующей стадией начала химического и электрохимического синтеза полианилина и инициирует дальнейший рост полимерной цепи. Так как этот процесс при химическом окислении анилина с участием комплекса Ir(IV) происходит легче, чем при электро-

химическом окислении анилина, окислительный потенциал на рабочем электроде понижается и индукционный период исчезает.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang H., Bard A.J. // J. Electroanalyt. Chem. 1992. V. 339. P. 423.
2. Kogan Ja.L., Abalyaeva V.V., Gedrovich G. // Synth. Met. 1994. V. 63. P. 153.
3. Abalyaeva V.V., Kogan Ja.L. // Synth. Met. 1994. V. 63. P. 153.
4. Абалаева В.В., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 1995. Т. 30. № 6. С. 598.
5. Абалаева В.В., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 6. С. 728.
6. Efimov O.N., Strelets V.V. // Coordination Chemistry Reviews. 1990. V. 99. P. 15.
7. Перрин Д. Органические аналитические агенты. М.: Мир, 1967. С. 325.
8. Berman S.S., Beamish F.E., Mc. Bryde V.A.E. // Anal. Chim. Acta. 1956. V. 15. P. 363.
9. Пищеницын Н.К., Езерская Н.А., Ратникова В.Д. // Журн. неорган. химии. 1958. Т. 3. № 8. С. 1791.
10. Sasaki K., Kaya M., Kitani A., Kunai A. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 215. P. 401.
11. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. С. 131.
12. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. М.: Наука, 1964. С. 251.
13. Paulsen I.A., Garner C.S. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2032.
14. Варшавский Ю.С., Комаров Е.В., Суглобов Д.Н. // Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. Вдовенко В.М. М.: Химия, 1964. С. 150.
15. Griffits J.H.E., Owen J., Ward J.M. // Proc. Roy. Soc. A. 1953. V. 219. P. 526.
16. Wolf I.F., Forbes C.E., Gould S., Shacklette L.W. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. P. 2887.
17. Hand R.L., Nelson R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 125. P. 1059.
18. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984. С. 455.
19. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. С. 80.
20. Hedayatullah M. // Bull. Soc. Chim. France. 1972. № 7. P. 957.
21. Yoon-Bo Shim, Mi-Sook Won, Su-Moon Park // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. 538.
22. Wei Y., Sun Y., Jang G.-W., Tang X. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1990. V. 28. P. 81.

## Complex of Aniline with Chloroiridate Anion as a Catalyst of Electrochemical Synthesis of Polyaniline

V. V. Abalyaeva, A. V. Kulikov, and O. N. Efimov

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The initial stages of complex formation between  $\text{IrCl}_6^{2-}$  anion and aniline molecules were studied. It was shown that the complex is of anionic nature, exhibits paramagnetic properties, and its stoichiometry is 1 : 2. The presence of unpaired spin in the complex is supported by the EPR data, the qualitative calculation showing a single spin per two aniline molecules. Oxidation of aniline to form a radical species proceeds in the reaction system due to formation of the complex between aniline and  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . This stage is limiting in electrochemical synthesis of polyaniline. In the presence of  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , this stage proceeds instantly and leads to acceleration of electrochemical synthesis of polyaniline, thus reducing the operating voltage and eliminating the induction period.