

*Е.Ю. Кондракова, П.В. Комбарова, А.Б. Килимник*

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
И ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРДИСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ

Фталоцианины металлов широко применяются в разных отраслях химической промышленности в качестве основы при производстве пигментов и красителей, полупроводников, присадок к термоустойчивым смазкам и в лазерной технике. Практическое использование макрогетероциклических комплексов, в частности фталоцианинов, постоянно растет, что связано с наличием у них ряда ценных свойств: высокой каталитической активности в химических и электрохимических процессах, термоустойчивости и повышенной электропроводности. Окислительно-восстановительное поведение порфиринов, фталоцианинов и других гетероциклических комплексов описано в работах М.Р. Тарасевича и К.А. Радюшкина [1] и К.А. Аскарова с сотрудниками [2]. Приведенные в них сведения в большинстве своем относятся к определению электрохимических свойств макрогетероцикличе-

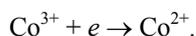
ских соединений и их металлокомплексов в неводных средах. В литературных источниках отсутствуют данные об электрохимическом поведении тетрахлордисульфоталоцианина кобальта (ФЦК).

Нам представлялось важным исследовать вольтамперное поведение ФЦК, поскольку сведения об этом необходимы для осуществления процессов синтеза его производных с различной степенью окисления кобальта. Электрохимические исследования были выполнены с использованием метода циклической вольтамперометрии. Раствор ФЦК ( $C = 1,5 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) приготавливали на аммиачном буферном растворе (рН = 9,18). Потенциодинамические кривые снимали с использованием вольтамперометрической системы СВА-1Б-М-01 и трехэлектродной термостатированной ячейки, изготовленной из стекла «Пирекс». Термостатирование осуществлялось с помощью термостата УТУ-4. Рабочим электродом служил вращающийся дисковый электрод из стеклоуглерода ( $d = 5$  мм). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Исследуемый раствор деаэрировался аргоном. Циклические вольтамперограммы снимали при скоростях развертки потенциала ( $V$ ) 20 и 50 мВ/с, числе оборотов вращающегося электрода 350...1900 мин<sup>-1</sup> и температуре  $301 \pm 0,5$  К.

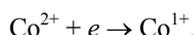
Нами было установлено, что скорость вращения электрода не влияет на вид вольтамперограммы.

На рис. 1 представлены полученные нами потенциодинамические кривые для ФЦК за вычетом тока фона. На кривых 2 и 3 наблюдаются волны восстановления и окисления центрального иона кобальта и органического лиганда ФЦК. Сумма высот участка III (а) и участка III (б) третьей волны равна высотам первой и второй волн (участки I и II). Это свидетельствует о том, что рассматриваемые волны являются одноэлектронными (табл. 1). Соотнесение катодных и анодных волн к определенным электрохимическим процессам было осуществлено с учетом литературных данных для близких по химическому строению комплексов [3, 4].

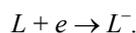
Первая катодная волна (кривая 2) соответствует процессу одноэлектронного восстановления центрального иона кобальта ( $Co^{3+}$ ):



Вторая волна отвечает восстановлению иона кобальта  $Co^{2+}$ :



Далее следуют предволна и волна восстановления органического лиганда:

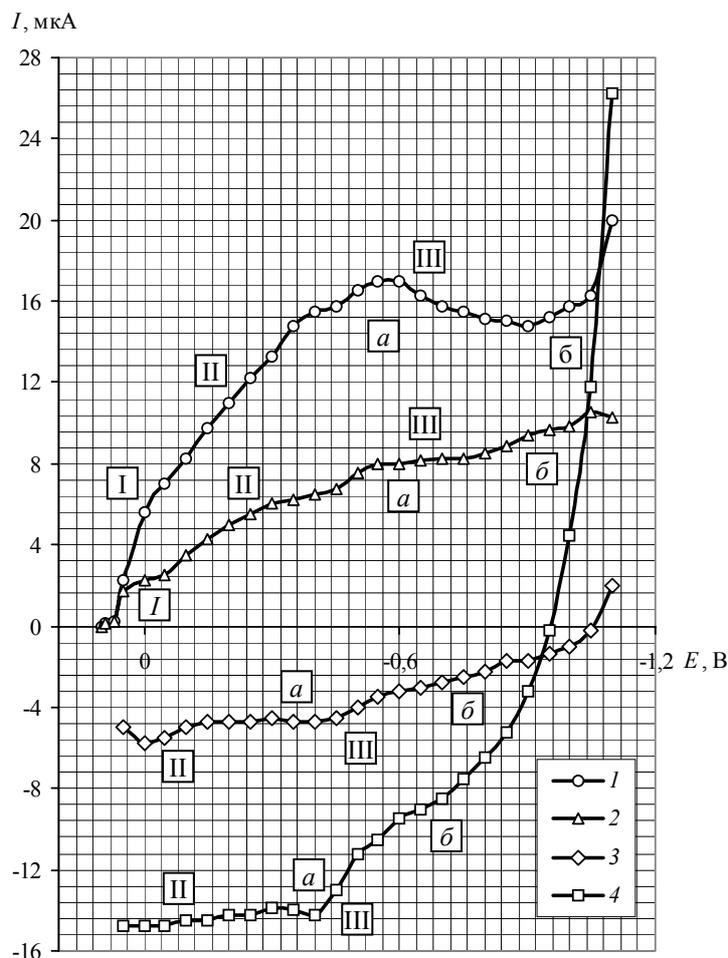


На кривой 3 наблюдаются анодные волны, соответствующие вышеперечисленным процессам на второй и третьей волнах. Незначительный сдвиг потенциалов полуволн ( $E_{1/2}$ ) свидетельствует об обратимости процессов.

Для уточнения природы предволны была увеличена скорость развертки потенциала с 20 до 50 мВ/с. При этом произошло увеличение

1 Предельные токи ( $I_d$ ) волн восстановления центрального иона кобальта и лигандов ФЦК

Номер волны	I		II		III	
	20	50	20	50	20	50
$V, мВ/с$	20	50	20	50	20	50
$I_d, мкА$	2,5	6,5	2,5	6,6	2,5	6,5



**Рис. 1 Циклические вольтамперограммы ФЦК (за вычетом тока фона):**  
фон – аммиачный буферный раствор ( $pH = 9,18$ );  $C = 1,5 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>;  
 $T = 301$  К;  $V = 20$  мВ/с (кривые 2, 3);  $V = 50$  мВ/с (кривые 1, 4).

высот всех волн. Кроме того, на третьей волне на месте предволны появился пик, указывающий на адсорбционную природу предволны (кривые 1 и 4). Увеличение скорости развертки потенциала от 20 до 50 мВ/с приводит к смещению потенциалов полувольт первой и второй катодных волн на 20 мВ в отрицательную сторону (табл. 2). Определение потенциала полувольты третьей волны затруднено из-за адсорбционных процессов, приводящих к искажению ее формы.

## 2 Потенциалы катодных полувольт при различных скоростях развертки потенциала

Номер волны	I		II	
$V$ , мВ/с	20	50	20	50
$E_{1/2}$ , В	0,05	0,03	-0,14	-0,16

На кривой 3 отчетливо наблюдается сдвиг потенциала полувольты второй анодной волны в положительную сторону на  $\sim 50$  мВ относительно потенциала полувольты второй катодной волны.

Таким образом, методом циклической вольтамперометрии нами установлено, что центральный ион кобальта в ФЦК восстанавливается в две одноэлектронные обратимые стадии. При потенциалах  $-0,3 \dots -0,9$  В наблюдается обратимый процесс одноэлектронного восстановления-окисления лиганда ФЦК, осложненный адсорбционными явлениями. Полученные данные могут быть использованы для разработки процессов электрохимического синтеза ФЦК с различной степенью окисления кобальта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Тарасевич, М.Р. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина. М. : Наука, 1982. 168 с.

2 Аскарлов, К.А. и др. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М. : Наука, 1987. 384 с.

3 Базанов, М.И. Электрохимические исследования ряда кобальтсодержащих фталоцианиновых соединений / М.И. Базанов, О.В. Шишкина, В.Е. Майзлиш и др. // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 8. С. 912 – 916.

4 Электрохимические исследования полимерных кобальтсодержащих фталоцианиновых комплексов / М.И. Базанов, О.Е. Улитина, Жаки Тиана, М.А. Жарникова, Р.П. Смирнов, Юзеф Дзегетц // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 2. С. 212 – 218.

*Кафедра «Химия»*