

Експериментальна частина

Контроль за швидкістю реакцій здійснювали за непрореагованим фенілізотиоціанатом [2,10]. Досліди проводили в трьохкратній повторності і включали 6 – 8 вимірів, глибина перетворень досягала не менше 80%. Оцінку точності одержаних результатів здійснювали за допомогою методів математичної статистики (довірлива імовірність 0.95) [11].

Бензол для кінетичних досліджень очищали згідно методики [12]. Гідразиди О,О-діарилфосфорних кислот синтезували з відповідних хлорангідридів і гідразин-гідрату і очищали за методиками [13]. Фенілізотиоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням.

РЕЗЮМЕ

Встановлена лінійна залежність логарифмів констант швидкості реакцій гідразидів О,О-діарилфосфорних кислот з фенілізотиоціанатом від констант основності (pK_{BH^+}) гідразидів і суми констант σ^{Φ} для замісників біля атома фосфору гідразидів.

РЕЗЮМЕ

Установлена линейная зависимость логарифмов констант скорости реакций гидразидов О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом от констант основности (pK_{BH^+}) гидразидов и суммы констант σ^{Φ} для заместителей у атома фосфора гидразидов.

SUMMARY

The linear dependence of logarithms of speed constants of the reaction of O,O-diarylphosphoric acids with phenylisothiocyanate on constants of basicity (pK_{BH^+}) of hydrazides and sum of constants σ^{Φ} for substitutes near the phosphorus atom of hydrazides was established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Греков А.П., Барашенков Г.Г., Шандрук М.И. Авт. свид. СССР №360354, 1972. Бюлл. изобр., №36, 1972.
2. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С.2424-2432.
3. Bordwell F.G., Boyle W.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - V.93. - P.511.
4. Хадсон Р.Ф. Простая интерпретация нуклеофильной реакционной способности // Успехи химии. - 1966. - Т. 35. - Вып.8. - С.1448-1476.
5. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXV. Кинетика реакций гидразидов О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 10. - Вып. 11. - С.2357-2360.
6. Мاستрюкова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами σ^{Φ} в химии фосфорорганических соединений // Успехи химии. - 1969. - Т. 38. - Вып.10. - С.1751-1782.
7. Мастрюкова Т.А., Кабачник М.И. // Реакц. способн. орган. соедин. - 1970. - Т. 7. - С.573.
8. Янчук Н.И. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1991. - Т. 61. - Вып. 3. - С.666-672.
9. Янчук Н.И. α -Эффект в реакциях гидразидов диарилфосфиновых кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1990. - Т. 60. - Вып. 5. - С.1033-1039.
10. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 54. - Вып. 12. - С. 2663-2669.
11. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.
12. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакций образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72. - Вып. 11. - С.1889-1894.
13. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С.2194-2198.

Поступило до редакції 17.02.2007 р.

Д.О. Польовий
Львівський національний університет ім. Івана Франка

УДК 541.64; 541.13

ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАНІЛІНУ

Сьогодні звичними оптичними носіями інформації (CD і DVD диски), рідкокристалічними і світлодіодними панелями (TFT і плазми), лазерним друк, голографічними зображеннями, волоконно-оптичними лініями зв'язку. Всі ці технології пов'язані з перетвореннями різного роду сигналів (електричних, магнітних, теплових) в оптичний і навпаки [1]. В перспективі планується створити так звані квантові транзистори, які будуть регульовано пропускати не електричний струм, як звичайні транзистори, а світловий промінь [2]. На сьогоднішній день більш реальним є завдання вдосконалення вже працюючих технологій, тобто оптимізація умов виробництва і експлуатації, відбір речовин з необхідними функціональними властивостями.

Дана робота присвячена вивченню процесів, що відбуваються у пристроях, в основі дії яких лежить явище електрохромності – зміни оптичних спектрів під дією електричного поля.

Історія електрохромних матеріалів бере свій початок з 1930-х років, коли був виявлений процес забарвлення в оксиді вольфраму. В органічних речовинах цей процес вперше спостерігав Платт в 1961 році, який і ввів цей термін. Використання органічних речовин значно спростило технологію виробництва і розширило межі практичного використання явища електрохромності. «Розумні» вікна, інформаційні табло, сенсорна техніка, оптичні фільтри [1] ґрунтуються на використанні електропровідних полімерів зі спряженою системою п-електронних зв'язків, типовим представником яких є поліанілін (ПАН).

Отримання тонких плівок поліаніліну обмежується переважно електрохімічним осадженням [3,4] через низьку розчинність ПАН. Альтернативою може бути термовакuumне осадження тонких плівок [5] електрооптичні властивості яких досліджувались в даній роботі.

Експериментальна частина

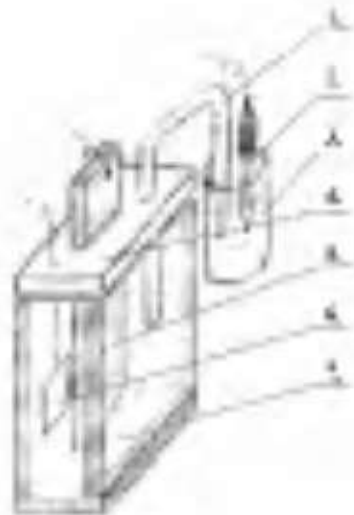


Рис. 1. Комірка для електрооптичних досліджень.

1. сольовий місток;
2. хлорид-срібний електрод порівняння;
3. електроліт;
4. кришка;
5. робочий електрод;
6. допоміжний електрод;
7. кварцова кювета.

Полімер отримували у вигляді емеральдинової основи методом окисної полімеризації [4]. Порошки пресували у таблетки і наносили на оптично прозорі електроди розміром 10×30 мм методом вакуумного наплення [5]. Товщина одержаних плівок 300 ± 20 нм, визначалась еліпсометричним методом за допомогою лазерного нуль-еліпсометра ЛЭФ-3М-1 ($\lambda=632.8$ мкм).

Комірка (рис. 1) для вивчення спектральних, імпедансних і електрохімічних властивостей складалась з кварцової кювети, електроліту, робочого електрохромного електроду, платинового допоміжного електроду і хлор-срібного електроду порівняння.

Прилад, на якому знімали спектри оптичного поглинання – спектрофотометр „SPECORD M-40”, потенціал задавали потенціостатом П-5827М. Імпедансні і електрохімічні дослідження виконані на комп'ютеризованому приладі AUTOLAB з програмним забезпеченням Frequency Response Analyser.

Результати і обговорення

Оптичні спектри плівок ПАН характеризуються наявністю широких смуг поглинання в області 380-440 та 600-850 нм, зумовленими електронними π - π^* переходами між валентною зоною і зоною провідності (380-400 нм), та переходами у поляронній зоні спряженого полімеру (400-450 нм). Друга, довгохвильова смуга, викликана поглинанням делокалізованих носіїв заряду і частково зливається з поглинанням n - π^* - переходів в імінохіноїдних структурах поліаміноаренів [6, 7]. Під дією зовнішнього електричного поля відбуваються зміни оптичних спектрів і відповідно кольору полімеру [8].

Електрохромні явища в ПАН пов'язані із змінами молекулярної будови полімеру, що в свою чергу призводить до перебудови електронної конфігурації молекули і як наслідок спектральних змін. ПАН утворює складну окисно-відновну систему, яка представлена на рис. 2.

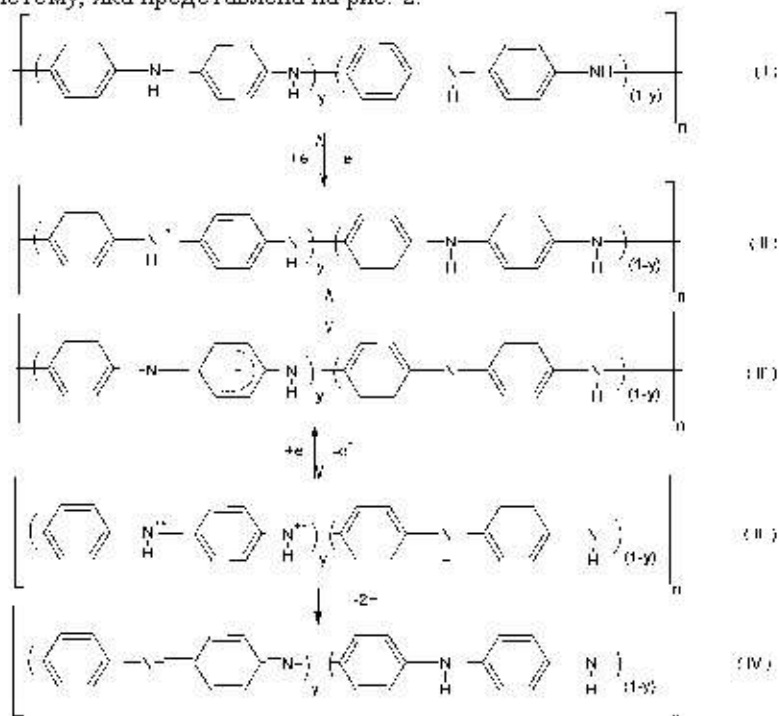


Рис. 2. Схема електрохімічних перетворень поліаніліну

Лейкоемeraldин це ПАН у повністю відновленій формі (структура I), і складається з амінобензольних ланок. Ця форма безбарвна і не електропровідна, що можна пояснити відсутністю π - π^* переходів. При окисненні амінобензольні ланки перебудовуються в імінобензоїдні структури. Ця форма є вже електропровідною і називається емеральдином (рис. 2 структура II, II'). Залежно від ступеня окиснення емеральдин може мати різні спектральні та електропровідні характеристики. При окисненні емеральдину імінобензоїдні ланки утворюють дикатіон (рис. 2 структура III), який нестійкий і необоротно перетворюється в імінохіноїдні фрагменти малопрвідного перніграніліну (рис. 2 структура IV). Такий порядок електрохімічних перетворень прослідковується в процесі циклічної розгортки потенціалу. (рис. 3).

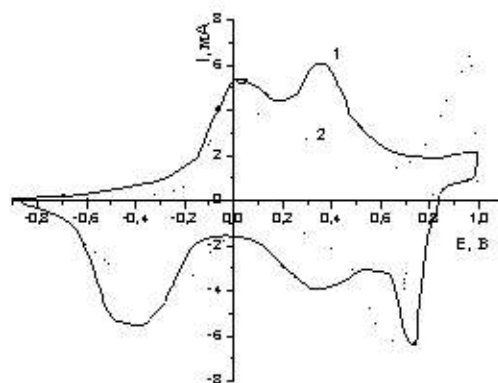


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми плівок ПАН на SnO_2 електроді у водному розчині 0.1 М LiClO_4 в присутності 10^{-3} М HClO_4 . Плівки отримані електрохімічним синтезом (крива 1) і термовакуумним напленням (крива 2). Швидкість розгортки 40 мВ/с товщина плівок 300 \pm 20 нм

Як можна бачити з рис. 3, окиснення лейкоемеральдину в емеральдин відбувається в інтервалі $E = -0.4 \dots 0.1$ В і є квазіоборотним, з потенціалом півхвилі $E_{1/2} = -0.20$ В. Ця стадія супроводжується зміною кольору від безбарвного до зеленого, і є подібною для плівок ПАН, незалежно від способу одержання. При збільшенні анодній поляризації до $E = +0.3 \dots 0.45$ В для електроосадженої плівки спостерігається наявність другого анодного максимуму з потенціалом півхвилі $E_{1/2} = +0.35$ В (окиснення емеральдину до дикатіону) при цьому колір плівки стає синім, тоді як для вакуумно осадженої плівки відбувається загальне зменшення струму, колір при цьому змінюється до коричневого.

Вакуумно напилений ПАН має суттєві відмінності не лише в ЦВА кривих, а й у спектрах оптичного поглинання [9]. При відхиленні потенціалу електрода від рівноважного значення в бік позитивної чи негативної поляризації відбувається зміщення максимумів поглинання і зміна їх інтенсивності (рис. 4).

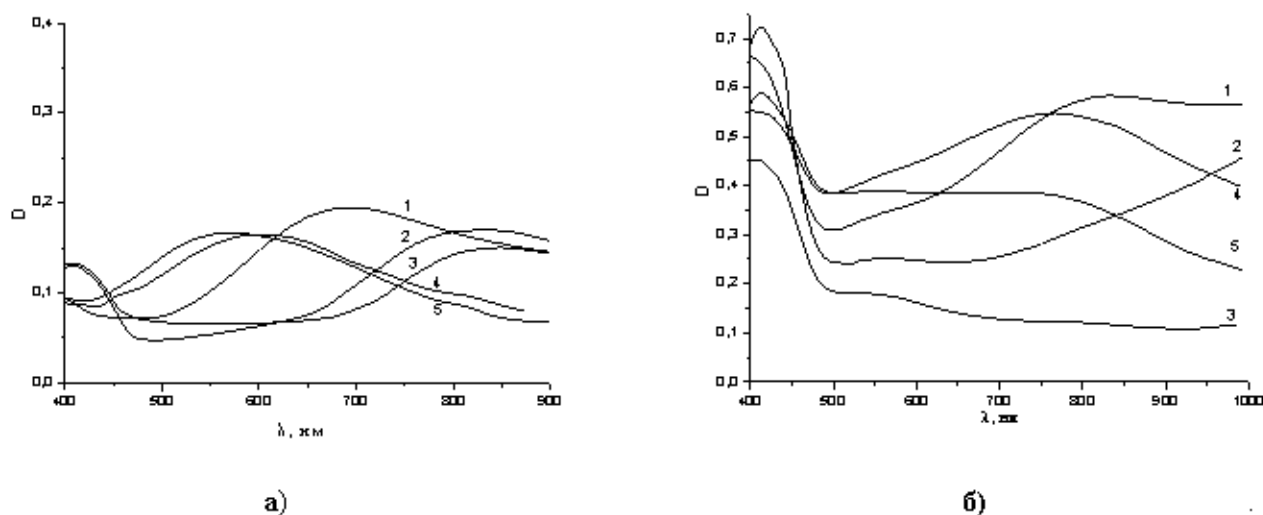


Рис. 4. Спектри поглинання електрохімічно синтезованої ПАН плівки (а) і вакуумно осадженої (б) при різній поляризації: 1– $E = 0$ В, 2– $E = -0.2$ В, 3– $E = -0.4$ В, 4– $E = +0.2$ В, 5– $E = +0.4$ В

Крива 1 – це поглинання ПАН плівки без зовнішньої поляризації. Вакуумно напилена плівка має значно більшу оптичну густину, про що свідчить інтенсивність смуг поглинання. При катодній поляризації (рис. 4 крива 2 і 3) вакуумно осаджена плівка зменшує оптичне поглинання і при -0.4 В оптичне поглинання зменшується до 0.15 абс. од. практично у всій видимій області. В електрохімічно синтезованій плівці пік поглинання зміщується в довгохвильову область, залишаючи незмінною середнє значення оптичної густини в спектрі. Ці спектральні зміни обумовлюють різні візуальні ефекти. Електрохімічно синтезована плівка змінює своє забарвлення від зеленого (смарагдового) до блідо жовтого, а вакуумно осаджена з інтенсивно коричневого до майже прозорого. При анодній поляризації (рис. 4 крива 4 і 5) відбуваються зворотні спектральні зміни. Вакуумно осаджена плівка при $E = +0.4$ має широкий і інтенсивний пік поглинання і її забарвлення буде темно коричневого кольору, а в електрохімічно синтезованій плівці пік поглинання зміщується до 590 нм при $E = +0.2$ В. Оскільки пік поглинання електрохімічно осадженої плівки не є широким, вона має яскравий синій колір. Ці спектральні відмінності між плівками, одержаними різними методами, обумовлюють відмінні електрохромні ефекти. Електрохімічно синтезована плівка є мультихромною, і змінює своє забарвлення: синій – зелений – жовтий колір, вакуумно осаджена плівка є монохромною, але із значно більшою зміною оптичної густини, темна форма $D = 0.55$ і безбарвна $D = 0.15$.

Отже плівки ПАН, отримані методом вакуумного напилення, виявляють електрооптичні характеристики, придатні для їх застосування в оптичних клапанах або електрохромних вікнах, оскільки зміна оптичної густини (контрастність) досягає 60-80%. У зв'язку з цим важливим питанням є швидкість електрохромних переключень, мірою яких є характеристичний час переходу (τ_D) [10].

$$\tau_D = \frac{l^2}{4D_d} \quad (1)$$

де l - товщина плівки, D - коефіцієнт дифузії електронного транспорту.

Характеристичний час переходу електрохромного переходу плівок ПАН при електрохромних переходах

Поляризація E (В)	Коефіцієнт дифузії електронного транспорту $D \times 10^{10}$ (см ² /с)		Характеристичний час переходу τ_D (с)	
	вакуумно напилена плівка ПАН	електрохімічно осаджена плівка ПАН	вакуумно напилена плівка ПАН	електрохімічно осаджена плівка ПАН
-0.3	0.45	–	5.0	–
-0.2	0.18	24	12.5	0.09
0	1.6	15	14.0	0.15
+0.2	0.13	8	17.3	0.28
+0.4	0.24	–	94.0	–

За допомогою методу імпедансної спектроскопії встановлено [11], що для вакуумно напилених плівок значення коефіцієнта дифузії електронного транспорту залежить від багатьох чинників, зокрема товщини плівки, складу електроліту, накладеного потенціалу та ін. При рівних умовах встановлено, що вакуумно осаджена плівка характеризується на два порядки меншим коефіцієнтом дифузії електрону порівняно з електрохімічно осадженою плівкою (див табл. 1). Водночас значення перехідного часу дифузії, знаходиться в межах від 5 до 94 с, що є цілком прийнятним для використання в оптичних фільтрах, електрохромних вікнах, інформаційних табло.

Висновки

Вивчення електрохімічних та електрооптичних властивостей плівок ПАН на поверхні оптично прозорих електродів свідчить про перспективність їх використання для створення елементів оптоелектроніки. Відмінності у поведінці плівок, одержаних методом термовакuumного напилення порівняно з електроосадженими, обумовлена, ймовірно, структурними особливостями ПАН [1, 10], що забезпечує високу контрастність електрохромної системи. Розрахунок характеристичного часу електрохромного переходу дає підстави рекомендувати вакуумно напилений ПАН для використання як матеріалу для приладів, дія яких ґрунтується на зміні оптичного пропускання в залежності від прикладеної напруги.

РЕЗЮМЕ

Вивчено електрооптичні властивості, зокрема електрохромний ефект у тонких плівках поліаніліну на поверхні станум-оксидних електродів. Проаналізовано відмінності спектральної та вольтамперної поведінки плівок поліаніліну одержаних електрохімічним та термовакuumним осадженням. Визначено коефіцієнти дифузії електронного транспорту і характеристичний час електрохромного переходу.

РЕЗЮМЕ

Изучены электрооптические свойства, в частности электрохромный эффект в тонких пленках полианилина на поверхности олово-оксидных электродов. Проанализированы отличия спектрального и вольт амперного поведения пленок полианилина полученных электрохимическим и термовакuumным осаджением. Определены коэффициенты диффузии электронного транспорта и характеристическое время электрохромного перехода.

SUMMARY

The electrooptical properties, namely, electrochromic effect in the polyaniline thin films prepared on the surface of thin oxide electrode has been studied. Analysis of the difference in spectral and electrochemical behavior of the polyaniline films obtained both vacuum deposition and electrodeposition was carried out. It is determined the diffusion coefficient of electron transport and characteristic times of electrochromic transition.

ЛІТЕРАТУРА

1. Carpi F., De Rossi D. Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials // *Optics & Laser Technology* 38 (2006) - P.292–305.
2. Тагер А.С. Размерные квантовые эффекты в субмикронных полупроводниковых структурах и перспективы их применения в электронике СВЧ. 1. Физические основы. // *Электронная техника. - Сер. Электроника СВЧ*, 1987. - Вып. 9(403). - С. 21-34.
3. Platt J.R., Effect of external electric field on the optical spectra of organic films // *J. Chem. Phys.* 34 (1961). - P. 862.
4. Аксіментьєва О.І. Фізико-хімічні закономірності одержання і властивості електропровідних полімерів у тонкому шарі. –Дис.докт.хім.наук. 02.00.04. - Львів.-2000. - 47 с.

5. Аксiмєнтьєва О.І., Черпак В.В., Глушик І.П., Стахіра П.Й., Польовий Д.О. Дослiдження сенсорних властивостей плiвок полiамiнiну, отриманих методом вакуумного напилення // Сенсорна технiка. - 2006. - № 5 (4). - С.123-129.
6. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. - Л.: Химия, 1985. - 248 с.
7. Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Сектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. - С. 31-33.
8. Konopelnik O.I., Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya. Electrochromic transitions in polyaminoarene films electrochemically obtained on the transparent electrodes // Materials Science, 2002. - V.20, N4. - P.49-59.
9. Полевой Д.А., Аксiмєнтьєва Е.И. Спектроэлектрохимическое исследование поли-аминоаренов в протонных средах // Всерос.совещ. с межд.уч. «ЭХОС-2006», Новочеркасск, Россия, Сентябрь 2006. - Тез.докл. - С.159-160.
10. Pankove I. (Ed.) Display Devices / J-Springer-Verlag N.Y., 228(1980).
11. Poliovyi D., Bahmatiuk B., Aksimentyeva O., Konopelnik O. Impedance studies of the charge transport in the electrochromic polymer layers. // Int. Conf. "ICEPOM-6", Jalta, Cremea, Ukraine, 26-30 September 2006. - Abstracts, Nauk.Svit, 2006. - P.62-63.

Поступило до редакції 25.12.2006 р.

О.А. Лут, О.В. Білий
Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького

УДК 541.138. 3. 539. 193

ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНЕ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ МЕТІОНІНУ НА ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ У ВОДНИХ ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ

Вiдомо, що у водних розчинах амінокислоти є амфолітами, вони добре розчиняються в кислому і лужному середовищах внаслідок утворення солей. Поблизу ізоелектричної точки розчинність амінокислот мізерна. В залежності від рН середовища амінокислоти утворюють різні за зарядом частинки і це обумовлює відповідні їх специфічні властивості. За низьких значень рН моноаміномонокарбонові кислоти є двохосновними [1,2]. При підвищенні рН приблизно до 6 (ізоелектрична точка) карбоксильна група втрачає протон, внаслідок чого утворюється електрично нейтральний дипольний йон або цвіттер-йон $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-$. Подальше збільшення рН приводить до відщеплення ще одного протона і утворення йона $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COO}^-$. Величина рК першої стадії йонізації, тобто йонізації α -карбоксильної групи, дорівнює 2-2.5, а величина рК другої стадії йонізації – 9-10. Дані про кислотно-основні характеристики амінокислот мають виключно важливе значення, перш за все, для розуміння багатьох властивостей білків.

Заслуговує на увагу й електрохімічна поведінка амінокислот у водному розчині з різними величинами концентрації деполаризатора, водневих йонів та температури. Адже відомо, що у процесах життєдіяльності відіграють важливу роль і електрохімічні явища, обумовлюючи, зокрема, електрохімічні властивості нервових і м'язових клітин, що проявляються в їх біоелектричних потенціалах та виявляють себе в окиснювальних реакціях.

Дані літератури про електрохімічну поведінку амінокислот стосуються, в основному, вивчення впливу природи електрода та умов електролізу розчину амінокислот на вихід продуктів [4,5], їх електропровідності [6,7]. Механізмам електроокиснення і електровідновлення амінокислот уваги приділено [8], на нашу думку, недостатньо. Тому дослідження електрохімічного окиснення метіоніну на платиновому електроді та впливу різних факторів (концентрації деполаризатора, рН, температури розчину, швидкості зміни потенціалу) на цей процес і стало предметом цієї роботи.

Метіонін-постійна складова живої тканини. Наявність його в складі білків, ферментів, гормонів часто визначають їх біологічну активність. Особлива роль метіоніну в обміні речовин пов'язана з тим, що в його молекулі міститься рухлива метильна група, яка може переходити до інших сполук в процесі переметильовання [9]. Метіонін може також піддаватись декарбоксилуванню та іншим окиснювальним процесам [10].

При дії на первинні амінокислоти нітритною кислотою виділяється азот, аміногрупа замінюється на оксигрупу [10]. Таким же чином на амінокислоти діють і інші сильні окисники.

Електроокиснення амінокислот є набагато складнішим процесом. При електролізі лужного розчину на платиновому аноді за схемою $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ виділяється кисень. Цей процес може відбуватись за кількома електрохімічними стадіями з утворенням проміжних активних частинок $\text{O}\bullet$, $\text{OH}\bullet$, O^- , O^{2-} [11]. Механізм виділення кисню, а також рН розчину, природа електрода, по-різному впливають на механізм окиснення