

На правах рукописи



САМОЛЕТОВ Олег Владиславович

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БРОМ-
ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И ИХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иваново - 2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель
доктор химических наук, проф Базанов Михаил Иванович

Официальные оппоненты
доктор химических наук, проф Улитин Михаил Валерьевич,
кандидат химических наук, снс Валиотти Александр Борисович


Ведущая организация Институт химии растворов РАН

Защита состоится «6» декабря 2004г в 10⁰⁰ ч в ауд 1.205 на заседании диссертационного совета К 212 063 01 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологическом университет» по адресу 153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО "ИГХТУ" по адресу 153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, 10

Автореферат разослан «5» ноября 2004г

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Егорова Е В

2005-4
18204

901113

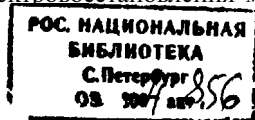
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Развитие фундаментальных исследований по электрохимии и электрокатализу органических комплексов с металлами развивается в направлении расширения круга исследуемых систем по типу катализаторов. В связи с этим исследования электрохимических и электрокаталитических свойств ранее не изученных металлопорфиринов представляются актуальными для создания банка экспериментальных и расчетных данных по физико-химическим свойствам органических комплексов с металлами. Эти исследования позволяют также подойти к более глубокому пониманию механизма электрохимических процессов протекающих на электродах химических источников тока с кислородной (воздушной) деполяризацией.

Диссертация выполнена в рамках научных исследований кафедры аналитической химии Федерального агентства по образованию Российской Федерации ГОУВПО «Ивановский государственный университет», при поддержке грантов Министерства образования РФ (Е 02-5.0-306) и РФФИ 04-03-42061.

Цель работы. Целью настоящей работы является исследование электрохимических и электрокаталитических свойств бромзамещенных порфириновых комплексов различного строения.

Научная новизна. Впервые методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе (0,1М КОН) исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства бромзамещенных ряда металлопорфиринов, содержащих в качестве иона-комплексообразователя кобальт, никель и железо. Определены окислительно-восстановительные потенциалы ($E_{red/ox}$) для процессов превращения иона металла и органического лиганда. Изучено влияние на электрохимические и электрокаталитические свойства галогензамещенных металлопорфиринов следующих факторов: скорости сканирования, диапазона измерений по потенциалу, предварительного окисления и восстановления рабочего электрода, строения органического лиганда и природы иона-комплексообразователя. Дана сравнительная оценка электрокаталитической активности исследованных органических комплексов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.



Практическое значение работы. Полученные значения потенциала полуволны электровосстановления молекулярного кислорода ($E_{1/2}^{O_2}$) могут быть использованы для оценки электрокаталитической активности соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Наиболее эффективные катализаторы могут быть рекомендованы для создания пористых катодов для химических источников тока с кислородной (воздушной) деполяризацией (воздушно-цинковые гальванические элементы, воздушно-алюминиевые батареи, водородно-кислородные топливные элементы) и литиевых источников тока.

Полученные в настоящей работе результаты и сделанные выводы могут быть использованы для проведения целенаправленного синтеза новых комплексов, обладающих повышенной электрокаталитической активностью.

Рассчитанные значения сродства к электрону (A_e) и окислительно-восстановительных потенциалов для превращений металл-комплексобразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода могут найти применение в квантово-химических расчетах модельных соединений исследованного ряда и послужить основой для формирования банка данных по физико-химическим и электрохимическим свойствам органических комплексов с металлами.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы докладывались на IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003 г.), XXV Российском семинаре по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2004 г.), III Международном симпозиуме "Приоритетные направления в развитии химических источников тока" (Плес, 2004 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 2 тезисов докладов.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунка, 16 таблиц. Состоит из введения, литературного обзора, 4 глав, включающих экспериментальный материал и его обсуждение, итоговых выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 112 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы

Литературный обзор (глава 1) состоит из трех разделов, включающих анализ литературных данных по вопросам строения и свойств порфирина и его металлокомплексов, окислительно-восстановительных и электрокаталитических свойств органических комплексов с металлами, а также кинетики и механизма процессов электровосстановления молекулярного кислорода.

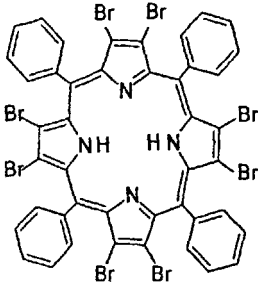
Во **второй главе** дана постановка задачи исследования, включающая обоснование выбора метода исследования (циклическая вольтамперометрия) и условий проведения эксперимента.

В **третьей главе** дана характеристика объектов исследования, описание способов синтеза порфиринов, методики исследования металлокомплексов методом циклической вольтамперометрии и способа приготовления активной массы рабочего электрода.

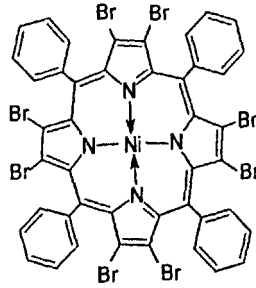
Исследованные в настоящей работе порфириновые соединения были получены на кафедре органической химии ГОУВПО "ИГХТУ" (Семейкиным А.С., Шатуновым П.А.) Каждое из синтезированных порфириновых соединений подтверждено методами тонкослойной хроматографии, электронной и ИК-спектроскопией, ПМР, элементного анализа. Исследованные соединения отличались количеством и строением заместителей, а также наличием в координационной полости органического лиганда разных по природе ионов металла (никель, железо и кобальт). Структуры изученных порфиринов приведены на рис.1.

Электрохимические исследования были выполнены в растворе 0,1М едкого калия на компьютеризированной установке для измерения циклических I-E кривых.

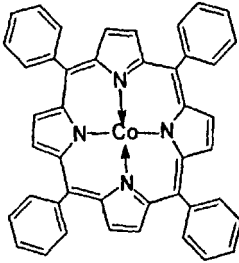
Четвертая глава включает пять разделов, посвященных описанию исследований электрохимических и электрокаталитических свойств различных бромзамещенных тетрафенилпорфирина.



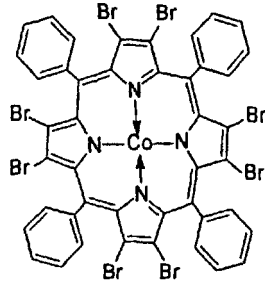
2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-
5,10,15,20-
тетрафенилпорфирина
(Br₈TPP)



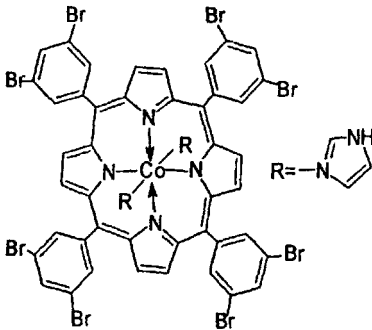
Никелевый комплекс
2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-
5,10,15,20-тетрафенилпорфирина
(NiBr₈TPP)



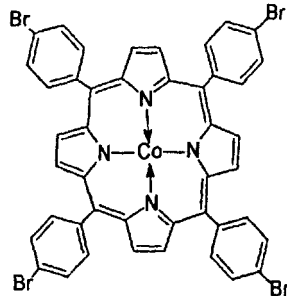
Кобальтовый комплекс тетра-
фенилпорфирина (CoTPP)



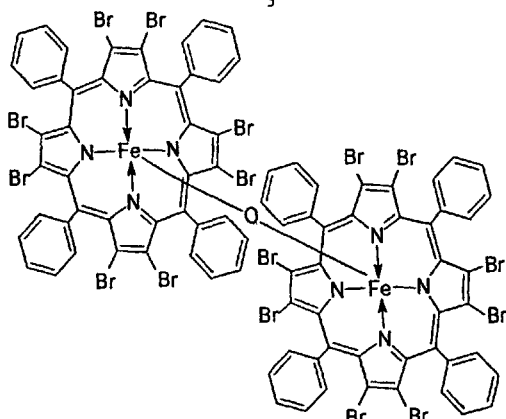
Кобальтовый комплекс
2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-
5,10,15,20-тетрафенилпорфирина
(CoBr₈TPP)



Диимидазолкобальта(II)
5,10,15,20-тетракис(3',5'-
дибромфенил)порфина (ДИМ-
CoT(3,5-Br₂P)P)



Кобальтовый комплекс 5,10,15,20-
тетракис(4'-бром-фенил)порфина
(CoT(4-BrP)P)



μ - оксодимерный комплекс с железом 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ($\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$)

Рис.1 Структуры исследованных соединений.

В первом разделе приводятся экспериментальные данные по исследованию электрохимических и электрокаталитических свойств 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (Br_8TPP). Показано влияние на I-E кривые скорости сканирования, времени предокисления и предвосстановления, введения молекулярного кислорода в раствор электролита. Установлено, что для безметалльного порфиринового соединения наблюдаются только редокс-процессы, связанные с электровосстановлением (окислением) органического лиганда и электровосстановлением дикислорода (при введении в электролит O_2).

Во втором разделе даны экспериментальные данные для μ - оксодимерного комплекса с железом 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ($\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$). Приведен весь набор проводимых электрохимических исследований, а также представлены данные по расчету эффективного числа электронов для наблюдаемых процессов. Проанализированы данные по электрохимическому поведению электродов с данным металлопорфирином в широком диапазоне потенциалов (0,5 ÷ -1,4 В), по влиянию на характер I-E- кривых скорости сканирования, времени предокисления и предвосстановления, диапазона измерений по потенциалу, введению молекулярного

кислорода в раствор электролита. Данный цикл электрохимических исследований и расчетов был использован в дальнейшем для всех изученных металлопорфиринов.

На рис.2 представлены I-E - кривые, полученные для электрода с $\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$ для различных скоростей сканирования в интервале потенциалов $0,5 \div -1,4$ В. Полученные I-E кривые позволили дать не только качественную, но и количественную оценку обратимости наблюдаемых окислительно-восстановительных превращений в исследуемых областях потенциалов, а также определить последовательность их протекания.

Были получены численные значения для потенциалов максимумов наблюдаемых электрохимических процессов и рассчитаны значения редокс-потенциалов, как полусумма катодных и анодных значений потенциалов, а также значения эффективного числа электронов для отдельных электрохимических процессов. Результаты приведены в табл. 1.

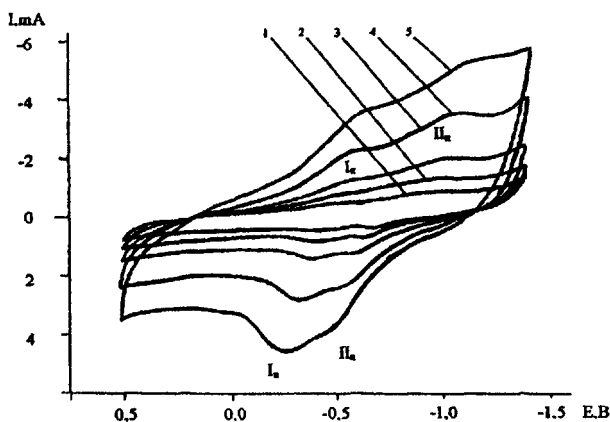


Рис.2. Влияние скорости сканирования на I-E-кривые для электрода с $\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$. Скорость сканирования, мВ/с: 1-5; 2-10; 3-20; 4-50; 5-100.

С увеличением скорости развертки потенциала (табл.1) катодные максимумы закономерно смещаются в область отрицательных значений, а анодные - в область положительных значений. При этом величина полусуммы катодных и анодных максимумов соответст-

вующих процессов, которая для обратимых процессов принимается как $E_{red/ox}$, незначительно меняется с изменением скорости сканирования, что является важным для дальнейшего анализа при проведении сопоставления электрохимических свойств исследованных комплексов.

Расчет эффективного числа электронов для процессов электрохимического превращения центрального иона металла и органического лиганда показал (табл.1.), что они протекают с участием одного электрона.

Таблица.1

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных процессов для электрода с $Fe_2OBr_{16}TPP$.

V, мВ/с	Процесс $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$					Процесс $L \leftrightarrow L^{\cdot-}$					$E_{1/2}^{O_2}$, В
	E_k ,В	E_a ,В	$E_{Red/Ox}$, В	n_k	n_a	E_k ,В	E_a ,В	$E_{Red/Ox}$, В	n_k	n_a	
0	-	-	-0,46	-	-	-	-	-0,84	-	-	-0,15
5	-0,47	-0,44	-0,46	1,0	1,1	-1,00	-0,68	-0,84	1,1	1,2	-0,16
10	-0,48	-0,41	-0,45	1,0	1,1	-1,01	-0,66	-0,84	1,1	1,1	-0,17
20	-0,51	-0,36	-0,44	1,1	0,9	-1,04	-0,63	-0,84	1,1	1,2	-0,19
50	-0,56	-0,32	-0,44	1,0	1,0	-1,05	-0,59	-0,82	1,0	1,1	-0,21
100	-0,63	-0,28	-0,46	1,0	0,9	-1,08	-0,54	-0,81	1,2	1,1	-0,24

Погрешность определения значений потенциалов составляла не более 10%.

Изменение скорости сканирования приводит к изменению величины $E_{1/2}^{O_2}$ (потенциал полуволны процесса электровосстановления молекулярного кислорода), поэтому в дальнейшем при сопоставлении электрокаталитической активности соединений проводился анализ значений $E_{1/2}^{O_2}$ при постоянной скорости сканирования равной 20 мВ/с.

Для установления особенностей поведения электрода с исследованным соединением, был поставлен эксперимент, в котором рабо-

чий электрод подвергался предварительному электроокислению при анодном ($E=0,5$ В) и электровосстановлению при катодном ($E=-1,4$ В) значениях потенциала. Дополнительно были поставлены также опыты по изменению диапазона измерений по потенциалу (рис.3), что позволило исключить взаимное влияние протекающих процессов, изменить степень обратимости их протекания и установить области потенциалов для индивидуального их исследования.

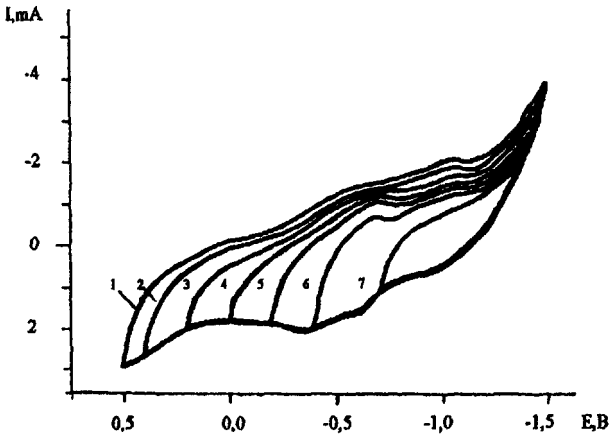


Рис.3. Влияние крайнего анодного значения потенциала на I-E-кривые для электрода с $\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$. $V=20$ мВ/с. Потенциал, В: 1. $+0.5 \div -1.4$; 2. $+0.4 \div -1.4$; 3. $+0.2 \div -1.4$; 4. $0.0 \div -1.4$; 5. $-0.2 \div -1.4$; 6. $-0.4 \div -1.4$; 7. $-0.6 \div -1.4$.

Как показали проведенные исследования, насыщение электролита молекулярным кислородом во времени приводит к существенному изменению хода катодной части I-E-кривой (рис.4.). Изменения в I-E - кривых при насыщении электролита молекулярным кислородом более наглядно демонстрируются зависимостями $\Delta I_{\text{O}_2} - E$ (рис.5.), где $\Delta I_{\text{O}_2} = I_{\text{O}_2} - I_{\text{Ar}}$, которые показывают, что по мере насыщения электролита диоксигородом происходит резкое увеличение тока в области его электровосстановления, а также некоторое увеличение тока

для процессов восстановления центрального иона металла $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ и органического лиганда.

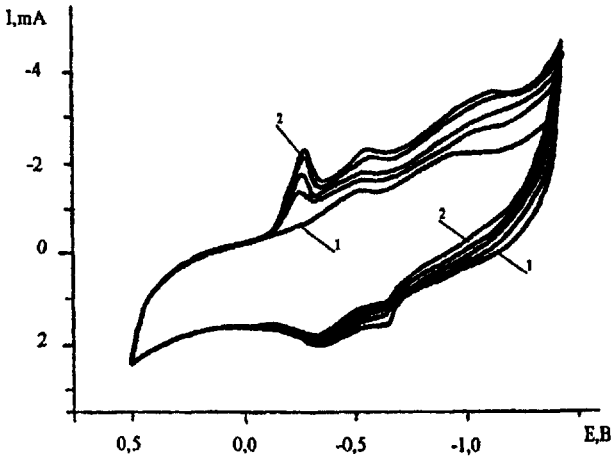


Рис.4. Влияние насыщения электролита дикислородом на I-E-кривые для электрода с $\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$. $V=20$ мВ/с. 1-Аг, 2- предельное насыщение O_2

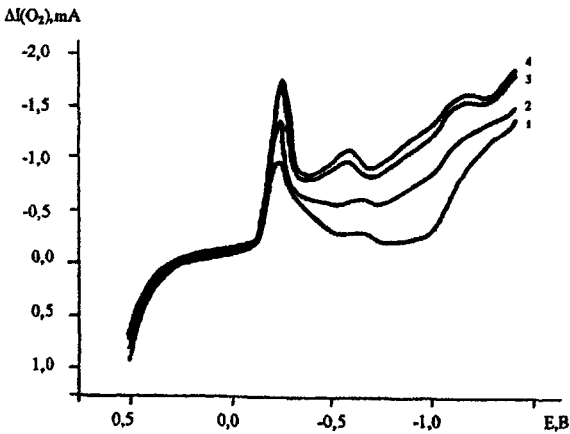


Рис.5. Зависимость $\Delta I(\text{O}_2)$ - E для электрода с $\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$. Количество циклов измерений: 1-3; 2-7; 3-15; 4-25.

Характерно, что с увеличением количества производимых циклов (рис.5.) наблюдается закономерное увеличение тока для процесса электровосстановления молекулярного кислорода, что связано с растворением, диффузией и адсорбцией его на электроде. Характер зависимостей тока в максимуме электровосстановления диоксида $\Delta I(O_2)$ от количества циклов (времени насыщения электролита кислородом и скорости сканирования) свидетельствует о диффузионном контроле в механизме процесса электровосстановления молекулярного кислорода. С течением времени при достижении полного насыщения электролита диоксидом процесс его электровосстановления протекает преимущественно по 4-х электронной реакции с разрывом связи в молекуле O_2 , что подтверждается данными расчета эффективного числа электронов из уравнения Рэндлса-Шевчика (1) (табл.1).

$$i_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2}V^{1/2} \quad (1),$$

где i_p – максимальный ток (ток пика), (А);

S – поверхность электрода, ($см^2$);

C_A – концентрация диоксида (растворимость), (моль/л);

D_A – коэффициент диффузии диоксида, ($см^2/с$);

V – скорость сканирования, (В/с).

Таблица 2.

Влияние времени насыщения электролита диоксидом (количества циклов измерений) на электрохимические параметры процесса электровосстановления молекулярного кислорода.

Кол-во циклов	Время насыщения, мин	$\Delta I(O_2)$, мА	n	$E_{1/2}^{O_2}$, В
3	9,5	0,78	$2,4 \pm 0,2$	-0,18
7	22,2	1,15	$3,1 \pm 0,2$	-0,18
15	47,6	1,51	$3,7 \pm 0,2$	-0,19
25	79,3	1,56	$3,8 \pm 0,2$	-0,19

Из данных, представленных на рис.5, были определены значения $E_{1/2}^{O_2}$ (табл.2), которые незначительно изменяются в процессе циклирования. Расчет эффективного числа электронов показал, что при-

менимость уравнения Рэндлса-Шевчика для получения надежных данных по α возможна лишь для случая полного насыщения электролита дикислородом.

В третьем разделе представлены экспериментальные данные по исследованию электрохимических и электрокаталитических свойств никелевого комплекса 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Определены окислительно-восстановительные потенциалы, относящиеся к процессам превращения лиганда и иона комплексообразователя. Показано, что данный комплекс обладает достаточно высокой электрокаталитической активностью в реакции восстановления молекулярного кислорода ($E_{1/2}^{O_2} = -0,17$ В).

Четвертый раздел посвящен описанию экспериментальных данных по исследованию ряда кобальтовых комплексов тетрафенилпорфирина: кобальтовый комплекс 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (CoTPP), кобальтовый комплекс 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (CoBr₈TPP), кобальт(II) 5,10,15,20-тетракис(4'-бромфенил)порфин CoT(4-BrP)P, диимидазолил-кобальт(II) 5,10,15,20-тетракис(3',5'-дибромфенил)порфин (ДИМ-CoT(3,5-Br₂P)P).

Таблица 3

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для кобальтовых комплексов.

Соединение	$Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$	$Co^{2+} \leftrightarrow Co^{1+}$	$L \leftrightarrow L^{1-}$	$E_{1/2}^{O_2}$, В	A_c , эВ
	$E_{red/ox}^I$, В	$E_{red/ox}^{II}$, В	$E_{red/ox}^{III}$, В		
CoTPP	0,20	-0,53	-1,11	-0,23	3,77
ДИМCoT(3,5-Br ₂ P)P	0,21	-0,53	-1,07	-0,22	3,77
CoT(4-BrP)P	0,20	-0,52	-1,05	-0,20	3,78
CoBr ₈ TPP	0,25	-0,69	-1,04	-0,16	3,61

Принципиальных отличий в характере циклических I-E - кривых, полученных для электродов, содержащих в активной массе различные органические комплексы с кобальтом, не наблюдалось. Катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам превращения центрального иона металла, органического лиганда и молекулярного кислорода, различались лишь изменением интенсивности соответствующих максимумов (обратимостью процессов), а также их положением по потенциалам (значениями редокс-потенциалов) (табл.3).

Влияние природы комплексов на изменении электрокаталитической активности электродов ($E_{1/2}^{O_2}$) наглядно иллюстрируют зависимости $\Delta I_{O_2} - E$ (рис.6).

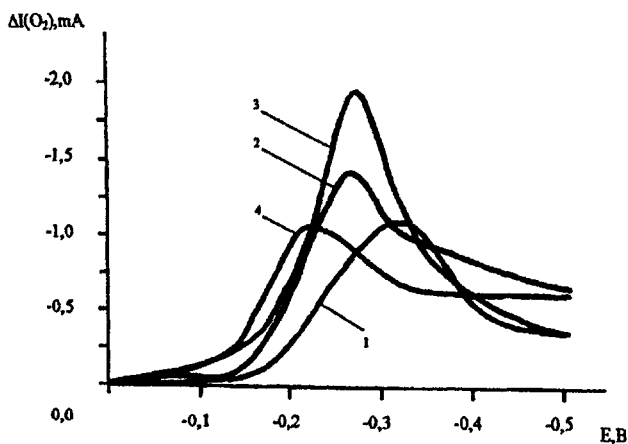


Рис.6 Зависимости $\Delta I(O_2) - E$ для электродов с кобальтовыми комплексами (предельное насыщение дикислородом): 1 – $CoTPP$; 2 – $CoT(4-BrP)$; 3 – $ДИМCoT(3,5-Br_2P)$; 4 – $CoBr_8TPP$.

Установлено, что увеличение количества бром-заместителей в составе органического лиганда (рис.6, табл.3) приводит к увеличению электрокаталитической активности катализаторов. Это, возможно, связано с пространственной деформацией органического лиганда под действием атомов брома и, в связи с этим, более доступным положением активного центра - иона-комплексобразователя для электровосстановления дикислорода. Второй причиной может служить воз-

можное повышение электрической проводимости соединений при введении в состав молекул атомов галогена.

В пятой главе рассматривается влияние природы иона-комплексообразователя на электрохимические и электрокаталитические свойства бромзамещенных металлопорфиринов. Сопоставление значений редокс-потенциалов, а также параметров, характеризующих изменение электрохимических свойств комплексов (табл.4) позволило расположить исследованные соединения по величине электрокаталитической активности в следующий ряд:

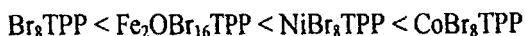


Таблица 4

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для β -бром-мезо-тетрафенилпорфирина и его металлокомплексов. Скорость сканирования $V=20$ мВ/с.

Соединение	$\text{Me}^{3+} \Leftrightarrow \text{Me}^{2+}$	$\text{Me}^{2+} \Leftrightarrow \text{Me}^{1+}$	$\text{L} \Leftrightarrow \text{L}^{1-}$	n	$E_{1/2}^{O_2}$, В	$A_{с, эВ}$
	$E_{\text{red/ox}}^I$, В	$E_{\text{red/ox}}^{II}$, В	$E_{\text{red/ox}}^{III}$, В			
Br_8TPP	-	-	-0,90	2,8 $\pm 0,2$	-0,25	3,40
$\text{Fe}_2\text{OBr}_{16}\text{TPP}$	-0,44	-	-0,84	3,8 $\pm 0,2$	-0,19	3,46
NiBr_8TPP	0,22	-0,47	-0,98	3,6 $\pm 0,2$	-0,17	3,83
CoBr_8TPP	0,25	-0,69	-1,04	3,0 $\pm 0,2$	-0,16	3,61

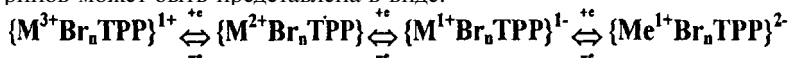
ВЫВОДЫ

1. Впервые с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе (0,1М КОН) исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства 7 порфириновых соединений: β -октабром-мезо-тетрафенилпорфирин (2,3,7,8,12,13,17,18-

октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин), μ - оксодимерный комплекс с железом 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, никелевый комплекс 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, кобальтовый комплекс 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, кобальтовый комплекс 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, кобальт(II) 5,10,15,20-тетраakis(4'-бромфенил)порфин, димимдазоллил-кобальт(II) 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-дибромфенил)порфин.

2. Исследовано электрохимическое поведение бромзамещенных металлокомплексов в щелочном растворе в интервале потенциалов $0,5 \div -1,4$ В и скоростях сканирования 5-100 мВ/с. Показано, что для всех исследованных бромзамещенных металлокомплексов существуют фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращением иона-комплексобразователя и органического лиганда. Для процессов превращения Fe^{3+}/Fe^{2+} величина $E_{Red/Ox}$ находится в пределах $-0,44 \div -0,46$ В, для перехода Co^{3+}/Co^{2+} - $0,16 \div 0,30$ В, для Co^{2+}/Co^{1+} - $-0,44 \div -0,69$ В, для Ni^{3+}/Ni^{2+} - $0,17 \div 0,32$ В, для Ni^{2+}/Ni^{1+} - $-0,47 \div -0,48$ В, для органического лиганда - $-0,75 \div -1,12$ В. Полученные значения окислительно-восстановительных потенциалов ($E_{Red/Ox}$) и сродства к электрону (A_c) представляют научный интерес как справочный материал по физико-химическим (электрохимическим) свойствам органических комплексов с металлами различного строения.

3. Установлено, что процессы превращения иона металла и органического лиганда являются одноэлектронными. Общая схема электрохимических превращений для исследованных металлопорфиринов может быть представлена в виде:



монокатионная нейтральная моноанионная дианионная
форма форма форма форма

4. Изучено влияние различных факторов на электрохимические параметры исследуемых процессов для электродов с бромзамещенными металлокомплексами: скорость сканирования, диапазон измерений по потенциалу, время выдержки электродов при потенциа-

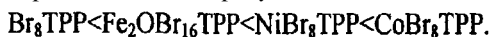
лах электроокисления (0,5 В) и электровосстановления (-1,4 В). Показано, что:

-в зависимости от скорости сканирования (V) наблюдается смещение в положении катодных и анодных максимумов, связанных с превращениями иона-металла и органического лиганда. Рассчитанные значения редокс-потенциалов в отдельных случаях изменяются от скорости сканирования, поэтому определение $E_{red/ox}$ возможно методом экстраполяции на $V = 0$.

-уменьшение диапазона измерений по потенциалу позволяет выделить стадии электрохимических превращений в отдельные и достигнуть более высокой степени их обратимости.

-в процессе длительного предокисления рабочего электрода (при $E = 0,5$ В) возможно протекание процессов электрохимической генерации молекулярного кислорода на поверхности катода и частичное окисление молекул катализатора.

6. Исследованы закономерности протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, модифицированных бромзамещенными металлокомплексами. Показано, что введение атомов брома как в пиррольные, так и в фенильные фрагменты производных порфирина приводит к смещению потенциала полуволны процесса ионизации дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$) в область положительных значений. Для кобальтовых комплексов значения $E_{1/2}^{O_2}$ изменяются в ряду: **CoTPP < ДИМCoT(3,5-Br₂P)P < CoT(4-BrP)P < CoBr₈TPP**. Для бромзамещенных порфиринов с различными металлами-комплексобразователями изменение электрокаталитической активности прослеживается в ряду:



Наиболее эффективные из исследованных металлопорфиринов могут представлять практический интерес в разработке катализированных катодов для химических источников тока с кислородной (воздушной) деполяризацией.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Базанов М.И., Петров А.В., Потапов П.П., Турчанинова И.В., Самолетов О.В., Филимонов ДА. Разработка катализированных катодов для литий-тионилхлоридных источников тока // Электрохимическая энергетика. –Саратов, 2002. –т.2. –№4. –с. 165-169.

2. Самолетов О.В. , Петров А.В., Базанов М.И., Шатунов П.А., Семейкин А.С. Электрохимические и электрокаталитические свойства октабромпроизводных металлтетрафенилпорфиринов. // Тезисы докладов. IX Международная конференция по химии порфиринов и их аналогов. –Суздаль, –2003. –с.217.

3. Самолетов О.В., Базанов М.И., Евсеев А.А., Шатунов П.А., Семейкин А.С. Электрохимические и электрокаталитические свойства **β -октабром-мезо-тетрафенилпорфирина** и его **μ -оксодимерного** комплекса с железом. // Тезисы докладов. XXV Российский семинар по химии порфиринов и их аналогов. –Иваново, –2004. –с.48.

4. Самолетов О.В., Базанов М.И., Петров А.В., Шатунов П.А., Семейкин А.С. Электрохимия и электрокатализ металлокомплекса р-октабром-мезо-тетрафенилпорфирина. // Материалы Ш Международного симпозиума "Приоритетные направления в развитии химических источников тока". –Плес, –2004. –с.41-46.

5. Самолетов О.В., Базанов М.И., Евсеев А.А., Петров А.В., Семейкин А.С., Шатунов П.А., Andrijewski G. Электрохимические и электрокаталитические свойства **β -октабром-мезо-тетрафенилпорфирина** и его **μ -оксодимерного** комплекса с железом. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. –2004.–Т.47. –№10. –с. 120-124.

Подписано в печать 4.11.2004г Усл п л 117 Уч изд л 1.29
Формат 60x84 1/16 Тираж 80 экз Заказ 103

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Ивановский государственный химико-технологический
университет 153000 г Иваново, пр-т Ф Энгельса, 7

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики
и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

№ 2 1 3 9 3

РНБ Русский фонд

2005-4

18204