

# Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научно-теоретический журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 52, № 4, 2016

УДК 544.653; 542.87; 546.02

## Электрохимически активные координационные полимеры (обзор)

*А. С. Литвиненко, С. В. Колотилов*

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: svk001@mail.ru

*Проведен анализ зависимости электрохимических свойств координационных полимеров (КП) от их строения. На основе опубликованных данных показано, что потенциал электрохимического процесса в КП близок к потенциалу такого процесса в растворе аналога молекулярного строения, содержащего соответствующий редокс-активный фрагмент, а электрохимический процесс с участием КП протекает не только на поверхности частиц, нанесенных на электрод, а и в объеме вещества. Внедрение в частицу КП противоионов из состава электролита оказывает существенное влияние на протекание электрохимического превращения в такой системе.*

**Ключевые слова:** координационные полимеры, электрохимические свойства, редокс-потенциал, модификация электрода.

Координационные полимеры (КП), в том числе пористые КП, все чаще и чаще рассматриваются как основа для создания новых материалов для электроники и оптоэлектроники, магнитных материалов, преимущества которых заключаются в возможности формирования в их кристаллической решетке практически любых центров, определяющих функциональные свойства, которые могут меняться вследствие взаимодействия с молекулами-гостями [1—6]. КП перспективны для создания материалов для адсорбционного или хроматографического разделения различных веществ [7—13]. Некоторые пористые КП обладают высокой каталитической активностью и селективностью в органических реакциях, причем активность таких систем обусловлена в первую очередь характеристиками активного центра и его

доступностью, а селективность, как правило, связана с разной сорбционной способностью таких соединений в отношении субстратов, что может достигаться благодаря проявлению размерной селективности (в том числе «ситового эффекта») [14—18]. Интерес к исследованию каталитических свойств пористых КП обусловлен перспективностью использования таких систем в тонком органическом синтезе для получения биологически-активных веществ, активных фармацевтических ингредиентов [19, 20]. В ряде случаев эффективность пористых КП в органических реакциях существенно превышает эффективность катализаторов других классов [18, 21], особенно в случаях, когда благодаря особенностям строения КП в них возможно достижение более высокой концентрации активных центров по сравне-

нию с веществами других классов (например, в хиральных КП асимметрический центр есть в каждой элементарной ячейке кристаллической решетки пористого КП [22] в отличие от широко используемых хиральных катализаторов, получаемых путем иммобилизации асимметрических центров на поверхности пористого носителя).

Среди органических реакций, катализируемых КП, можно выделить две большие группы. К первой группе реакций можно отнести кислотно-основные процессы, катализируемые координационно-ненасыщенными ионами металла (кислоты Льюиса) или некоординированными донорными атомами (основания Льюиса), например реакция Кнёвенагеля [23—25], Анри [26, 27], циансилирование [28, 29], этерификация [30]. Ко второй группе можно отнести окислительно-восстановительные реакции, например окисление [31—34], эпоксидирование [35, 36], ароматическое сочетание [19, 37]. Такие окислительно-восстановительные реакции с участием КП, как правило, протекают на металлокомплексных активных центрах, способных принимать и отдавать электрон в химических реакциях [20, 31, 32, 38]. Таким образом, создание КП с определенными редокс-характеристиками, в том числе электрохимической активностью в заданном диапазоне потенциалов, представляет актуальную задачу, решение которой важно для создания новых катализаторов реакций, протекающих с переносом электрона.

Работы, посвященные исследованию электрохимических свойств КП, в том числе пористых КП, появились относительно недавно [39, 40]. Несмотря на кажущуюся простоту эксперимента и предсказуемость наблюдения редокс-переходов, первые исследования электрохимических свойств КП вскрыли ряд проблем, связанных с проведением исследования и интерпретацией его результатов. Протекание электрохимической реакции с участием КП осложняется тем, что в процессе принимает участие твердый электрод и твердое исследуемое вещество, и эффективность переноса электрона между ними заведомо ниже по сравнению с ситуацией, когда твердый электрод находится в растворе исследуемого вещества. К настоящему времени нет общепринятого стандартного способа исследования электрохимической активности КП, не понятно, как происходит перенос электрона в КП, большая часть которых представляет собой изоляторы.

Цель настоящего обзора заключается в обобщении и систематизации сведений об электрохимических свойствах координационных полимеров, в том числе пористых координационных полимеров, а также о методах исследования таких свойств.

Под редокс-активностью вещества обычно подразумевают его способность вступать в окислительно-восстановительные реакции, в том числе электрохимические редокс-превращения. Редокс-активность КП может проявляться как в химической реакции [41—44], так и в электрохимическом процессе. Понятие редокс-активности, очевидно, относится к определенному диапазону редокс-потенциалов (и, в частности, электрохимических потенциалов).

В настоящей работе рассматривается электрохимическая активность КП в диапазоне «электрохимического окна» безводного ацетонитрила (от 2500 до +1000 мВ относительно потенциала пары  $Fc^+/Fc$  (ферроцений/ферроцен)).

### Строение электрохимически активных координационных полимеров

Координационные полимеры представляют собой координационные соединения, содержащие одинаковые металлокомплексные фрагменты (центральные атомы с лигандным окружением), повторяющиеся в 1, 2 или 3 направлениях [45, 46]. К настоящему времени разработано множество методов получения КП. Эти методы, а также строение соединений этого класса подробно описаны в ряде обзорных работ [47—50]. В этом разделе обобщена информация относительно строения координационных полимеров, электрохимическая активность которых доказана экспериментально (электрохимические свойства таких соединений будут описаны ниже).

Электрохимическая активность КП не обязательно обусловлена наличием некоторого фрагмента, который повторяется в ряду подобных редокс-активных соединений — во многих случаях процессы окисления или восстановления КП протекают с участием орбиталей, локализованных на атомах, которые в состав такого фрагмента не входят. Как пример можно привести электрохимически активный КП  $[Cu_2(Piv)_2(pyNaph)]_n$ , где  $pyNaph = 2,6$ -бис-(4-пиридил)-4-(1-нафтил)пиридин [51]. Принимая во внимание хорошо известную электрохимическую активность нафталина [52], можно было бы ожидать, что электрон, принятый при восстановлении  $[Cu_2(Piv)_2(pyNaph)]_n$ , будет локализоваться на нафтильном заместителе, однако методом DFT показано, что в восстановлении принимает участие орбиталь, локализованная на всем лиганде  $pyNaph$ , причем максимум электронной плотности локализован вблизи атомов пиридинового кольца [51].

Электрохимическая активность координационных соединений переходных металлов может быть связана как с окислением или восстановлением иона металла [53], так и органических лигандов (так

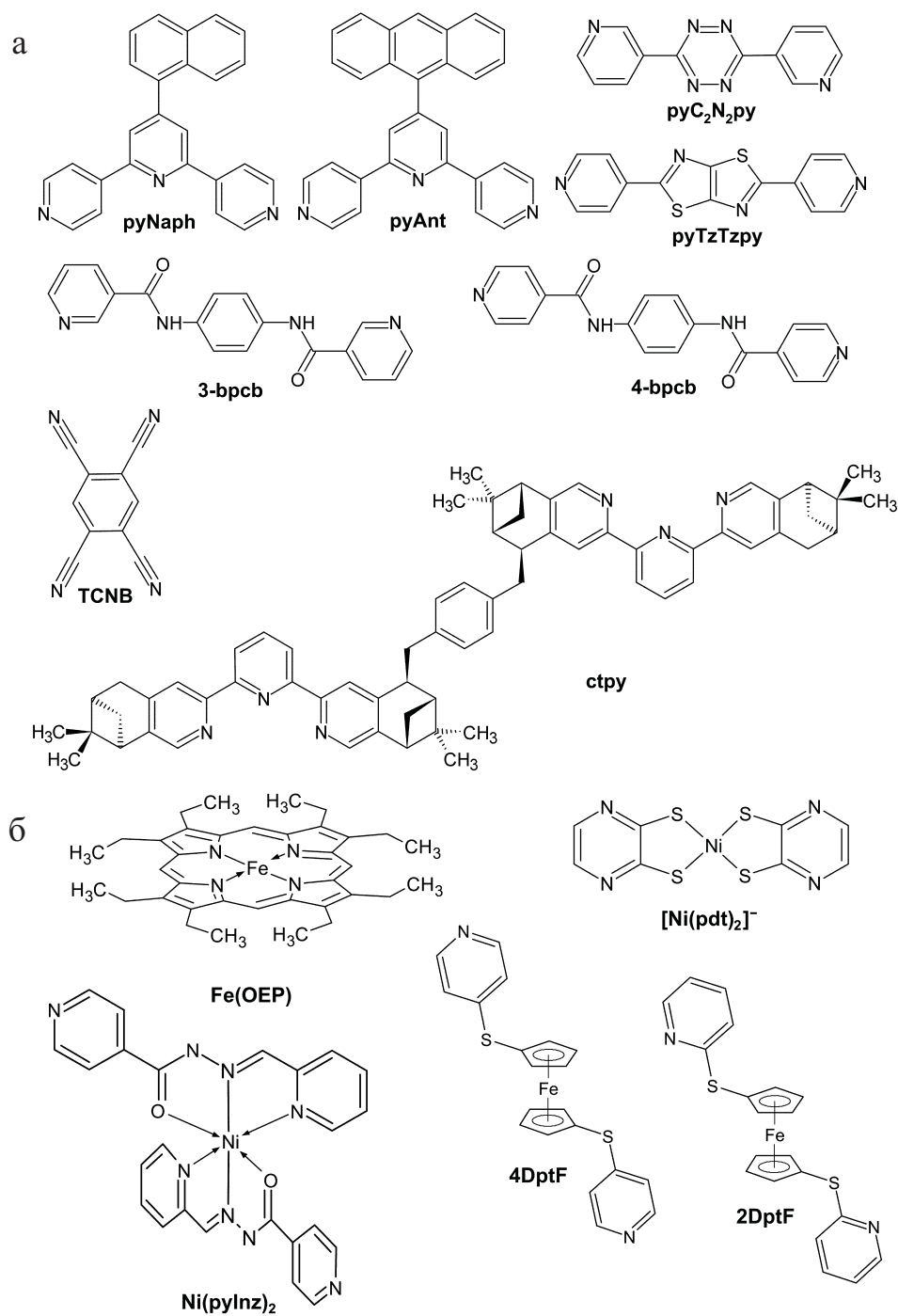


Рис. 1. Формулы органических лигандов (а) и металлокомплексных частиц (б), использованных для создания электрохимически активных КП.

называемые «неинноцентные лиганды») [53, 54]. Стоит отметить, что в комплексном соединении с неинноцентным лигандом невозможно *a priori* определить степень окисления каждого атома или иона, поскольку возможно несколько вариантов распределения электронов на молекулярных орбиталях соединения [55]. Хотя во многих случаях фрагмент,

отвечающий за редокс-свойства координационного полимера, определяется однозначно, в общем случае отнесение редокс-переходов к процессам с участием тех или иных фрагментов требует дополнительного внимания. По-видимому, можно утверждать, что введение в состав КП фрагмента, который проявляет электрохимическую активность в соединениях моле-

кулярного строения, повышает вероятность получения электрохимически активного КП, но не гарантирует, что перенос электрона будет протекать с участием орбиталей, локализованных именно на этом фрагменте.

Описанные к настоящему времени электрохимически активные координационные полимеры получены с использованием традиционных подходов — самосборки из солей металла и лигандов [56, 57] или путем постадийного синтеза — образования электрохимически активных частиц определенного строения (так называемых «строительных блоков») и их последующего взаимодействия, ведущего к образованию координационного полимера [58, 59]. Принципиальное отличие первого подхода от второго заключается в том, что ни один из компонентов, используемых при самосборке КП, не проявляет электрохимическую активность в той области потенциалов, при которых наблюдаются электрохимические процессы КП. Наоборот, электрохимическая активность КП, получаемых с применением второго подхода, в некоторой мере подобна электрохимической активности как минимум одного из реагентов. Далее в настоящей работе под термином «строительный блок» будет подразумеваться молекула или ион, строение и редокс-свойства которого существенно не меняются при связывании с другими частицами и образовании координационного полимера (определение и обсуждение понятия «строительный блок» в более широком смысле приведено в ряде обзорных работ [60—62]). Такой электрохимически активный блок может представлять собой как комплексную частицу ( $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ ) [63], так и органическое соединение (например, тетрацианобензол) [64].

Некоторые хорошо известные КП, получаемые путем самосборки из катионов металла и лигандов (нейтральных или анионных), проявляют электрохимическую активность. К таким соединениям можно отнести 3D-КП  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  ( $\text{H}_3\text{btc}$  — 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота) [65], 2D-КП  $[\text{Cu}(\text{dta})]_n$ , образующийся при взаимодействии сульфата меди(II) и N,N-ди-(2-гидроксиэтил)дитиооксамида (dta) [66]. Получение и строение  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  хорошо известны [65, 67], однако электрохимические свойства этого КП были изучены относительно недавно [68]. Как электрохимически активные фрагменты в  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  и  $[\text{Cu}(\text{dta})]_n$  выступают ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в составе димерных фрагментов  $\text{Cu}_2(-\text{CO}_2)_4$  и  $\text{Cu}_2(-\text{C}(\text{S})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2)_4$  (ионы  $\text{Cu}^{2+}$  связаны четырьмя карбокси- или тиооксидными группами четырех мостиковых лигандов, координационные окружения  $\text{CuO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{N}_2$  соответственно), которые формируются в процессе синтеза.

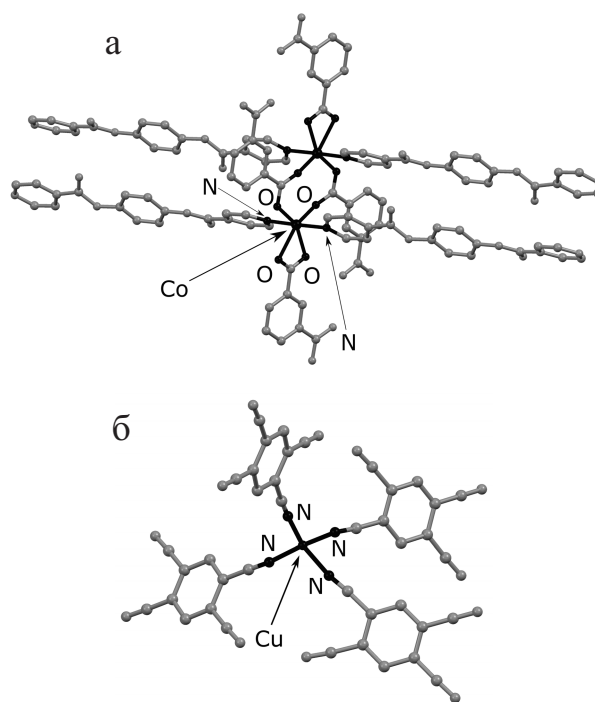


Рис. 2. Строение координационных полиэдров, в которых происходит перенос электрона, в КП  $[\text{Co}(4\text{-bpcb})(1,3\text{-BDC})]_n$  (a) и  $[\{\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3\}(\text{PF}_6)_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})_4]_n$  (б). Молекулы растворителя и атомы водорода опущены для упрощения рисунка. Построено по структурным данным, опубликованным в работах [70] и [64] соответственно.

Еще одним примером формирования электрохимически активного КП вследствие самосборки может быть соединение  $[\text{Fe}(\text{ctpy})_2(\text{PF}_6)_2]_n$ , образующееся при взаимодействии  $\text{FeCl}_2$  с лигандом ctpy (рис. 1, a), содержащим два фрагмента 2,6-бис-(2-пиридил)пиридина [69]. Данное соединение построено из 1D-цепочек типа геликата, что установлено путем моделирования методом молекулярной механики и подтверждено методом сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения. Электрохимически активными фрагментами в этом соединении являются ионы железа в координационном окружении  $\text{FeN}_6$ .

Электрохимическая активность найдена в случае КП  $[\text{Co}(3\text{-bpcb})(1,3\text{-bdc})]_n$ ,  $[\text{Co}(4\text{-bpcb})(1,3\text{-bdc})]_n$  и  $[\text{Cu}(4\text{-bpcb})(1,3\text{-bdc})]_n$  (3-bpcb = N,N'-бис(3-пиридилкарбоксамид)-1,4-бензол; 4-bpcb = N,N'-бис(4-пиридилкарбоксамид)-1,4-бензол; 1,3-bdcH<sub>2</sub> = 1,3-фталевая кислота [70]). Редокс-активные фрагменты — координационные узлы  $\text{CoN}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuN}_2\text{O}_4$  (рис. 2, a) — сформировались при синтезе этих КП, а их электрохимические свойства не коррелируют с такими свойствами исходных веществ (ионов металлов и лигандов).

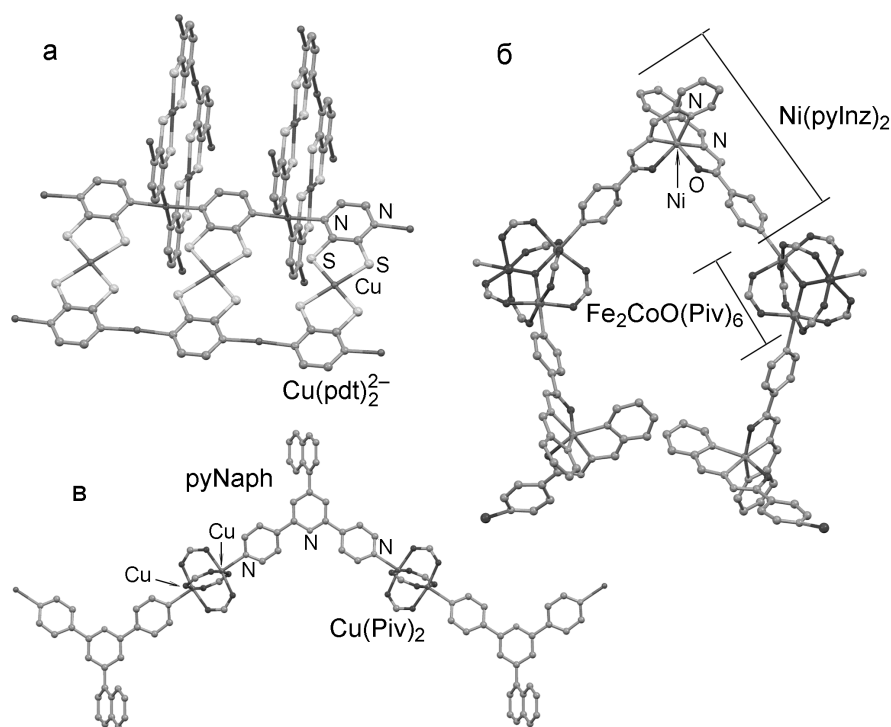


Рис. 3. Фрагменты структур КП  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{pdt})_2\}]_n$  (а),  $[\{\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6\}\{\text{Ni}(\text{pyInz})_2\}]_{1,5n}$  (б) и  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_2(\text{pyNaph})]_n$  (в), построенных по данным, опубликованным в работах [74], [75, 76] и [51] соответственно.

Второй подход к созданию электрохимически активных КП — формирование КП на основе предварительно полученных «строительных блоков» — может быть проиллюстрирован приведенными ниже примерами.

Формирование на поверхности электрода, покрытого допированным фтором оксидом олова (FTO), частиц КП  $[\text{K}_{2x}\text{Co}_{(2-x)}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_n$  ( $0,85 < x < 0,95$ ) может рассматриваться как самый простой пример сборки электрохимически активного КП на основе электрохимически активных блоков [63]. Процесс проводили путем электрохимического восстановления раствора  $\text{CoCl}_2$ , что приводило к формированию осадка металлического кобальта, и его дальнейшего электрохимического окисления в растворе  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Анионы  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$  входят в состав КП без изменения, их электрохимическая активность сохраняется в составе КП, и, таким образом, эти анионы могут рассматриваться как «строительные блоки». Кроме  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ , электрохимическая активность  $[\text{K}_{2x}\text{Co}_{(2-x)}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_n$  также обусловлена анионами  $\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$ , которые образуются в процессе синтеза.

Как примеры создания электрохимически активного координационного полимера с использованием электрохимически активных лигандов можно привести соединения  $[\{\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3\}(\text{PF}_6)_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})_4]_n$  (2D-полимер) и

$[\{\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3\}(\text{PF}_6)_2]_n$  (3D-полимер), получаемые на основе электрохимически активного тетрациано-бензола (TCNB) [64], 1D-КП  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_6(\text{pyNaph})]_n$  [51],  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_6(\text{pyAnt})]_n$  [51],  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{pyNaph})(\text{H}_2\text{O})]_n$  [71] на основе электрохимически активных лигандов с нафтильным и антраценовым фрагментами, 2D-КП  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{pyTzTzpy})]_{1,5n}$  и 1D-КП  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{pyC}_2\text{N}_4\text{py})]_{1,5n}$  [72] на основе лигандов с электрохимически активными гетероциклическими фрагментами (формулы лигандов приведены на рис. 1, а). На рис. 2, б показано строение координационного полиэдра в КП  $[\{\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3\}(\text{PF}_6)_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})_4]_n$  как пример образования электрохимически активного полимера на основе редокс-активного органического лиганда. Можно отметить, что электрохимическая активность КП  $[\{\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3\}(\text{PF}_6)_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})_4]_n$  и  $[\{\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3\}(\text{PF}_6)_2]_n$  обусловлена как лигандами TCNB, так и ионами меди в координационном окружении ( $\text{CuN}_4$ ).

Взаимодействие предварительно синтезированных электрохимически активных димерных комплексов  $[\text{M}(\text{OEP})_2]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ; OEP — октаэтилпорфирин, мономерный фрагмент  $\text{Fe}(\text{OEP})$  изображен на рис. 1, б) с мостковыми лигандами L (пиразин, 4,4'-бипиридин и 1,4-дизабицикло[2.2.2]октаном) приводит к образованию координационных полимеров  $[\text{M}(\text{OEP})(\text{L})]_n$  [73]. Благодаря

координации донорных атомов азота лигандов L-L к ионам металла M(OEP) в аксиальных позициях формируются 1D-цепочки (аксиальные позиции в координационном окружении ионов металлов в M(OEP) могут быть незанятыми или заняты монодентатными лигандами (молекулами растворителя)). Синтез соединений  $[M(OEP)(L)]_n$  можно считать направленным, поскольку в результате заранее сформированные комплексные фрагменты M(OEP) входят в состав КП без изменений (хотя процесс сопровождается распадом димера), а топология полимерной цепочки полностью соответствует ожидаемой. Электрохимическая активность этих соединений обусловлена наличием фрагментов M(OEP).

Связывание предварительно синтезированных комплексов  $Na[Ni(pdt)_2]$  или  $Na[Cu(pdt)_2]$  ( $H_2pdt$  — пирозин-2,3-дитиол) ионами  $Cu^+$  ведет к образованию пористых координационных полимеров  $[Cu\{Ni(pdt)_2\}]_n$  и  $[Cu\{Cu(pdt)_2\}]_n$  соответственно [74]. Атомы азота пирозинных групп координируются к ионам  $Cu^+$ , что ведет к образованию 3D-сетки. Электрохимическая активность этих соединений обусловлена наличием блоков  $\{Ni(pdt)_2\}^-$  и  $\{Cu(pdt)_2\}^+$ , которые направлены в структуру КП (рис. 1, б и рис. 3).

Как электрохимически активные блоки были использованы комплексы  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  с основанием Шиффа из изониазида и 2-пиридинкарбалдегида ( $pyInzH$ ) состава  $M(pyInz)_2$  (рис. 1, б), которые проявляют как электрохимическую, так и электрокаталитическую активность (что установлено в отдельных экспериментах [75, 76]). Особенность этих соединений заключается в наличии двух пиридиновых фрагментов, которые могут координироваться к ионам металла из состава другого комплекса. Связывание комплексов  $M(pyInz)_2$  трехъядерными пивалатами  $Fe_2M'O(Piv)_6$  ( $M' = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) позволило получить изоструктурные КП  $[\{Fe_2CoO(Piv)_6\}\{Ni(pyInz)_2\}_{1,5}]_n$  и  $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\}\{Co(pyInz)_2\}_{1,5}]_n$  [75, 76]. Кристаллические решетки этих КП образованы 2D-слоями, каждая частица  $M(pyInz)_2$  связывает два трехъядерных фрагмента  $Fe_2M'O(Piv)_6$ , а каждый трехъядерный фрагмент связывает, соответственно, три комплекса  $M(pyInz)_2$ .

Таким образом, для получения электрохимически активных КП применяются типичные подходы, которые используются в химии координационных полимеров, а электрохимическая активность полученного КП достигается подбором подходящих фрагментов структуры. Такие фрагменты могут формироваться в процессе синтеза КП, однако более важно, что в состав координационного полимера могут быть введены предварительно полученные

фрагменты с известной редокс-активностью. Такая возможность может использоваться для создания КП с заданными электрохимическими свойствами.

### Исследование электрохимических свойств координационных полимеров

Цель исследования электрохимических свойств КП в большинстве случаев заключается в определении значений потенциалов окисления/восстановления, значений токов этих процессов, исследовании обратимости электрохимических процессов и каталитической активности КП в электрохимических реакциях окисления или восстановления различных субстратов. Такая информация может быть получена с использованием хорошо известных методов электрохимического эксперимента, адаптированных для исследования твердых нерастворимых веществ, таких как циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и аналогичные методы, хронопотенциометрия, для определения продуктов реакции может использоваться препаративный электролиз. Задача исследования сводится к выбору способа модификации инертного электрода — нанесения на него частиц КП, а также к выбору рабочего раствора (раствор фоновой соли), которые не вызвали бы разрушения КП. В этом разделе сформулированы основные требования к таким системам и описаны особенности экспериментального исследования электрохимических свойств КП (строго говоря, свойств электродов, модифицированных путем нанесения КП).

Контакт частиц КП с раствором фоновой соли, который происходит при исследовании электрохимических свойств таких соединений, часто приводит к пересольватации (замене координированных молекул и/или изменению состава молекул-гостей в порах), вытеснению мостиковых лигандов из координационной сферы иона металла (что может привести к существенному изменению строения КП, например к изменению размерности его полимерной сетки [77]), замене противоиона из состава КП на противоион фоновой соли. Такие процессы описаны в ряде обзорных работ [5, 78—80], и поэтому нет необходимости обсуждать их подробно, стоит только отметить, что они не являются принципиальным препятствием для исследования электрохимических свойств КП. Более существенным ограничением является возможность частичного растворения КП и образование редокс-активных соединений в растворе. Учитывая, что для регистрации вольтамперограмм требуется достижение невысокой концентрации редокс-активного вещества порядка  $10^{-3}$  моль/л [81], в случае даже частичного растворения КП возможна регистрация редокс-процесса, обусловленного про-

дуктами разрушения полимера. Вероятность частичного растворения КП в ходе электрохимического эксперимента повышает важность проверки на растворение, которая широко используется при исследовании реакций в растворах, катализируемых КП [18].

Обязательным условием проявления электрохимической активности КП является наличие электрического контакта между частицами КП и электродом. По-видимому, самый надежный подход для обеспечения такого контакта заключается в формировании («выращивании») КП на поверхности электрода. С применением такого подхода на поверхности электрода, покрытого допированным фтором оксидом титана (FTO), получен слой микрокристаллов КП  $[K_{2x}Co_{0(2-x)}\{Fe(CN)_6\}]_n$  [63]. Однако недостаток такого подхода заключается в том, что формирование пленки большинства КП на поверхности электродов путем взаимодействия реагентов требует больших затрат времени и труда, а зачастую не удается. Для исследования готовых КП чаще всего используются методы формирования пастового электрода, нанесения КП на электрод перед экспериментом или проведение эксперимента в суспензии частиц КП (что обеспечивает постоянное обновление покрытия на инертном электроде). Эти подходы описаны ниже.

Для приготовления пастового электрода с КП в состав пасты вводится углеродный материал (размолотый графит разного происхождения [82—85] или ацетиленовая сажа [86, 87]), исследуемое вещество и в некоторых случаях дополнительные компоненты. Для повышения устойчивости пасты (предотвращения отслаивания и смывания частиц углеродного материала и исследуемого вещества при смачивании рабочим раствором) в ее состав может вводиться минеральное масло или другие углеводороды [73, 83, 84], силиконовое масло [83], парафин [82], поливинилиден фторид [88], поверхностно-активные вещества [73]. Паста наносится непосредственно на поверхность дискового электрода [86], помещается в трубку или капилляр, в котором расположен металлический стержень [82], или напрессовывается на металлическую сетку [88]. Как вариант этого метода может рассматриваться втирание исследуемого вещества в углеродные материалы наподобие углеродной ткани [73].

Например, электрохимические свойства КП  $[Os(OEP)(bipy)]_n$ ,  $[Ru(OEP)(pyz)]_n$  и  $[Os(OEP)(pyz)]_n$  (обозначения лигандов и описание строения этих соединений приведены в предыдущем разделе) были исследованы методом ЦВА с использованием графитово-пастового электрода, содержащего, кроме графита и КП, додецилсульфат натрия и минеральное масло Nujol, а также с использованием как рабочего

электрода углеродной ткани с втертым в нее КП [73]. Авторы отмечают неудовлетворительный характер вольтамперограмм, полученных с использованием графитово-пастового электрода, невозпроизводимость численных значений токов и ограниченное электрохимическое окно — от  $-0,6$  до  $+1,2$  В относительно SSCE (натриевый насыщенный каломельный электрод) [73]. Результаты, полученные в случае электрода на основе углеродной ткани, более воспроизводимы и количественны, причем наблюдаемые пики выглядят более обратимыми, чем с использованием пастовых электродов [73].

Аналогичный метод использован для исследования электрохимических свойств нерастворимого в воде комплекса  $Ru(DiphDTC)_3$  (DiphDTC<sup>-</sup> — дифенилдитиокарбамат) [89]. Это соединение изучено методом ЦВА с использованием электрода, содержащего, кроме исследуемого вещества, графитовый порошок и парафин, функция которого заключается в повышении механической прочности пасты [89]. В то же время описаны случаи, когда удовлетворительная прочность графитовой пасты достигалась и при использовании минерального масла без дополнительных компонентов. В частности, таким методом изучены электрохимические свойства КП  $[Co(3-bpcb)(1,3-bdc)]_n$ ,  $[Co(4-bpcb)(1,3-bdc)]_n$  и  $[Cu(4-bpcb)(1,3-bdc)]_n$  (обозначения лигандов и описание строения этих соединений приведены в предыдущем разделе) [70].

Модификация металлического или стеклоуглеродного электрода твердым нерастворимым веществом осуществляется путем нанесения его частиц из суспензии в летучем растворителе (который испаряется перед погружением электрода в рабочий раствор) [68, 90—92], втирания вещества в шершавую поверхность электрода [93], нанесения на поверхность электрода микрочастиц КП совместно с углеродными нанотрубками (УНТ) [94, 95], суспендирования вещества в рабочем растворе в электрохимической ячейке (непосредственно перед измерением) [75, 93]. Для повышения прочности такого покрытия поверхность электрода с нанесенными частицами КП может покрываться слоем органического полимера (такого как Paraloid B72 — сополимер 30 % метилметакрилата и 70 % этилметакрилата) [68]. Особенность полимера Paraloid B72 заключается в том, что он формирует пористое покрытие — частицы исследуемого вещества прочно удерживаются на поверхности электрода и в то же время они доступны для растворителя и фоновой соли [68]. Например, электрохимические свойства КП  $[Cu_3(btc)_2(H_2O)_3]_n$  исследовали с использованием стеклоуглеродного электрода, приготовленного путем нанесения частиц КП размером около 2 мкм на

поверхность с дальнейшим нанесением слоя полимера Paraloid B72 (из раствора в ацетоне) [68]. Впрочем, использование органического полимера для повышения прочности покрытия не обязательно — результаты исследования электрохимических свойств  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ , нанесенного на стеклоуглерод без дополнительного покрытия органическим полимером [96], качественно подобны результатам, описанным в работе [68]. Аналогично, метод нанесения суспензии КП на платиновый или стеклоуглеродный электрод использован для изучения электрохимических свойств ряда КП разного строения [51, 71, 72, 74]. Результаты этих работ обсуждаются в следующем разделе.

Дополнительный компонент для повышения прочности покрытия может вводиться на этапе нанесения частиц КП на электрод. Например, для исследования электрохимических свойств КП  $[\text{Cu}(\text{dta})]_n$  стеклоуглеродный электрод модифицировали путем нанесения суспензии этого соединения в смеси изопропанола и сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфоновой кислоты (Nafion) [97].

КП может наноситься на поверхность электрода не только из суспензии, но и путем механического натирания. Этот подход использован при исследовании электрохимических свойств тримезината железа(III) (КП состава  $[\text{Fe}(\text{btc})]_n$ , который производится под названием Basolite<sup>TM</sup> F300). Микрокристаллы этого вещества механически втирали на поверхность платинового или графитового электрода с помощью фильтровальной бумаги [90].

Эксперименты с помещением инертного электрода в суспензию микрочастиц КП можно рассматривать как вариант формирования обновляющегося покрытия на инертном электроде [75]. По сравнению с электродом с нанесенными микрочастицами КП преимущество электрода, погруженного в суспензию КП в рабочем растворе, заключается в гораздо лучшей воспроизводимости значений токов электрохимических процессов, однако для эксперимента с суспензией требуется на порядок больше образца КП [72, 75].

Таким образом, в настоящее время используется ряд методов приготовления электродов для исследования электрохимических свойств КП. По-видимому, предпочтительно использование электродов, модифицированных путем нанесения КП (в чистом виде или с вспомогательными веществами), поскольку такой подход позволяет достичь больших значений тока при незначительном фоновом токе. Кроме того, пастовые электроды вследствие малых размеров и анизотропности частиц графита обладают значительной емкостью двойного электрического слоя (что приводит к значительным фоновым токам,

которые могут маскировать пики редокс-процессов исследуемых веществ) и неоднородностью характеристик вдоль поверхности пасты.

### Электрохимические свойства координационных полимеров

В результате исследования электрохимических свойств КП удается получить информацию о наличии или отсутствии электрохимической активности КП, значениях потенциалов и токов процессов окисления и восстановления. Стоит отметить, что большая часть КП либо не проявляют электрохимической активности вообще, либо не могут быть исследованы из-за частичного растворения. Отсутствие электрохимической активности КП (при наличии центров, которые потенциально редокс-активны в исследуемом диапазоне потенциалов) может быть связано с целым рядом причин, таких как невозможность создания электрического контакта между частицами координационного соединения и электродом, отсутствие выраженных пиков процессов из-за их большого уширения вследствие отличия кинетики переноса электрона в твердых образцах от закономерностей подобных процессов в растворе [68] или вследствие протекания параллельных процессов (в частности, переноса электрона с участием неэквивалентных центров).

Типичная циклическая вольтамперограмма (ЦВ) КП, нанесенного на электрод, похожа на ЦВ раствора соединения, претерпевающего необратимый электрохимический процесс. На ЦВ электрода с КП наблюдаются пики окисления или восстановления, а соответствующие противоположные пики, если они есть, обычно характеризуются существенно меньшими значениями тока, причем расстояние от пика первого процесса до противоположного на обратной ветви ЦВ обычно превышает 150 мВ (что намного больше 59 мВ — общепринятого критерия обратимости электрохимического процесса в ЦВА в растворе [81], и больше 120 мВ — критерия обратимости, предложенного для ЦВА, учитывающего неизбежные омические потери в обычном эксперименте [98]). Стоит отметить, что анализ ЦВ твердых веществ с позиций закономерностей циклической вольтамперометрии в растворах некорректен, поскольку такие закономерности выведены с учетом законов диффузии частиц в растворе [99]. Такое явление, очевидно, отсутствует в твердом состоянии. Плохая обратимость электрохимических процессов не является отличительной чертой КП, а наблюдается и в случае твердых веществ других классов [100].

Увеличение скорости сканирования при исследовании электродов, модифицированных КП, может приводить к возникновению противоположных пику. Так, в слу-



Сравнение потенциалов редокс-активных фрагментов в составе растворимых веществ молекулярного строения и в составе координационных полимеров. Потенциалы приведены относительно потенциала пары ферроцений — ферроцен (пересчитаны в соответствии с приведенными в статьях потенциалами пары ферроцений — ферроцен относительно используемого электрода сравнения)

Соединение, фоновый электролит, растворитель	Потенциалы пиков процессов (выше –2 В), мВ		Потенциалы пиков процессов (ниже –2 В), мВ		Литература
	Анодный	Катодный	Анодный	Катодный	
pyTzTzpy (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в DMF)	–1635	–1705	–2000	–2065	[72]
[{Fe <sub>2</sub> NiO(Piv) <sub>6</sub> } {pyTzTzpy} <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	–1630	–1850	—	—	[72]
[{Fe <sub>2</sub> NiO(Piv) <sub>6</sub> } {pyTzTzpy} <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> + NT (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	–1645	–1870	—	—	[72]
pyNaph (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	—	—	–2200	–2285	[51]
pyNaph (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в DMF)	—	—	–2295	–2400	[51]
[{Fe <sub>2</sub> NiO(Piv) <sub>6</sub> } {pyNaph}] <sub>n</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	—	—	—	–2225	[71]
[{Cu <sub>2</sub> (Piv) <sub>4</sub> } {pyNaph}] <sub>n</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	—	—	—	–2055	[51]
pyAnt (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в DMF)	—	—	–2130	–2260	[51]
[{Cu <sub>2</sub> (Piv) <sub>4</sub> } {pyAnt}] <sub>n</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	—	—	—	–2110	[51]
[{Cu <sub>2</sub> (Piv) <sub>4</sub> } {pyAnt}] <sub>n</sub> + УНТ (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	—	—	–2180	–2225	[94]
Ni(pyInz) <sub>2</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в DMF)	–1805	–1865	–2045	–2295	[75]
[{Fe <sub>2</sub> CoO(Piv) <sub>6</sub> } {Ni(pyInz) <sub>2</sub> } <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	–1780	–1880	—	—	[75]
d4p4az (THF/0,05 М TBAF)	—	–1240	—	–2490	[101]
[{Fe <sub>2</sub> NiO(Piv) <sub>6</sub> } {d4p4az}] <sub>n</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	—	—	—	–2345; –2595*	[72]
pyC <sub>2</sub> N <sub>4</sub> py (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в DMF)	–1095	–1200	–2200	–2445	[72]
[{Fe <sub>2</sub> NiO(Piv) <sub>6</sub> } {pyC <sub>2</sub> N <sub>4</sub> py}] <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> (0,1 М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в MeCN)	–1050	–1270	—	–2620	[72]
4DptF (0,1 М nBu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> в CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	455	405			[85]
[Ag(4DptF)(PF <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> ] (0,1 NaClO <sub>4</sub> в H <sub>2</sub> O)	460	370			[85]
[Mn(hfac) <sub>2</sub> (4DptF)] <sub>n</sub> (0,1 NaClO <sub>4</sub> в H <sub>2</sub> O)	470	400			[85]
[Cu(hfac) <sub>2</sub> (4DptF)] <sub>n</sub> (0,1 NaClO <sub>4</sub> в H <sub>2</sub> O)	400	370			[85]
[Zn(hfac) <sub>2</sub> (4DptF)] <sub>n</sub> (0,1 NaClO <sub>4</sub> в H <sub>2</sub> O)	460	400			[85]

Примечание. MeCN = ацетонитрил; DMF = N,N-диметилформамид; THF = тетрагидрофуран; TBAF = тетрабутиламония тетрафенилборат; hfac<sup>–</sup> = гексафторацетилацетонат; \* для соединения [{Fe<sub>2</sub>NiO(Piv)<sub>6</sub>} {d4p4az}]<sub>n</sub> найдены два процесса, которые могут быть отнесены к переходам d4p4az<sup>–1/2</sup> в лигандах d4p4az, занимающих неэквивалентные позиции в кристаллической решетке.

чае КП [{Fe<sub>2</sub>NiO(Piv)<sub>6</sub>} {pyTzTzpy}]<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> 10—20-кратное увеличение скорости сканирования приводит к 4-кратному росту отношения  $i_d/i_c$  [72]. Обратимость процесса с участием КП также может быть повышена путем нанесения на инертные электроды композита КП с углеродными нанотрубками (УНТ). Например, нанесение на стеклоуглеродный электрод композита КП [{Fe<sub>2</sub>NiO(Piv)<sub>6</sub>} {pyTzTzpy}]<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> с УНТ приводило к росту отношения токов  $i_d/i_c$  (восстановительный процесс, растет анодный противопик) по сравнению с электродом с нанесенным КП без УНТ [94], а в случае композита КП [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> с УНТ — к росту  $i_c/i_a$  (окислительный процесс, растет катодный противопик) [95].

Значения потенциалов  $E_p$  редокс-процессов координационных полимеров отличаются от значений  $E_p$  редокс-процессов соответствующих лигандов в растворах на 50—350 мВ (как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения (таблица и рис. 4)). Отличие потенциалов редокс-активных фрагментов в составе КП и молекулярных аналогов может объясняться рядом причин: перераспределением электронной плотности на лиганде при координации; заменой растворителя; изменением кинетических закономерностей переноса электрона при переходе от соединения в растворе к электродному покрытию.

Как аргумент в пользу предположения о перераспределении электронной плотности на лиганде при

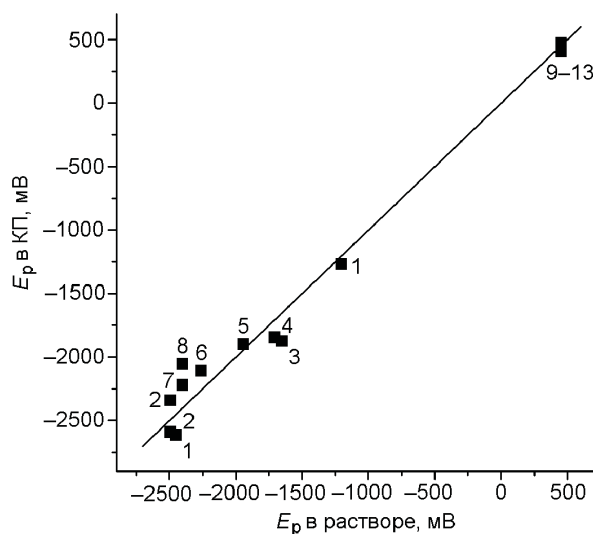


Рис. 4. Сравнение потенциалов пиков редокс-процессов лигандов в растворе и пиков редокс-процессов электродов, модифицированных КП:

- 1 —  $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\} \{pyC_2N_4py\}_{1,5}]_n$ ;
- 2 —  $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\} \{d4p4az\}]_n$ ;
- 3 —  $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\} \{Co(pyInz)_2\}_{1,5}]_n$ ;
- 4 —  $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\} \{pyTzTzpy\}_{1,5}]_n$ ;
- 5 —  $[\{Fe_2CoO(Piv)_6\} \{Ni(pyInz)_2\}_{1,5}]_n$ ;
- 6 —  $[\{Cu_2(Piv)_4\} \{pyAnt\}]_n$ ;
- 7 —  $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\} \{pyNaph\}]_n$ ;
- 8 —  $[\{Cu_2(Piv)_4\} \{pyNaph\}]_n$ ;
- 9—13 — КП с 4DptF.

Для 1—8  $E_p$  — потенциал катодного пика, для 9—13  $E_p$  — потенциал анодного пика. Прямая линия соответствует случаю равенства потенциалов. Построено по данным литературы, приведенным в таблице.

координации к иону металла можно привести результаты исследования КП  $[\{Cu_2(Piv)_4\} \{pyNaph\}]_n$  и  $[\{Cu_2(Piv)_4\} \{pyAnt\}]_n$  [51]. Разница между потенциалами редокс-процесса лиганда в растворе и аналогичного процесса для КП на стеклоуглеродном электроде в случае первого КП составляла 345 мВ, тогда как в случае второго — 150 мВ. С использованием теории функционала плотности (DFT) показано, что орбиталь, которую занимает принятый при восстановлении лиганда электрон, в случае  $pyNaph$  локализована преимущественно на гетероциклической системе (в том числе пиридиновые кольца, через которые этот лиганд связывается с ионом меди(II)), а в случае  $pyAnt$  — преимущественно на карбоциклической системе (антраценильном заместителе, который непосредственно не связывается с ионом меди(II)). Большой сдвиг потенциала электрохимического процесса с участием КП по сравнению с процессом для лиганда согласуется с большим влиянием иона металла на орбиталь, принимающую электрон при восстановлении.

Токи электрохимических процессов в экспериментах с использованием метода ЦВА с применением инертных электродов, на которые нанесены микрочастицы КП, имеют величины порядка десятков мкА/нмоль лиганда (в пересчете на весь лиганд в составе КП) [51, 71, 72]. Для полного превращения 1 нмоль вещества при одноэлектронном процессе требуется  $9,65 \cdot 10^{-5}$  Кл электричества, что при скорости развертки потенциала 100 мВ/с и ширине пика процесса порядка 100 мВ соответствует среднему току порядка 100 мкА. Таким образом, можно заключить, что в электрохимической реакции участвует значительная часть нанесенного на электрод КП. Методом электронной спектроскопии КП, нанесенных на прозрачные электроды, показано, что возможно достижение значительного (вплоть до практически полного) электрохимического превращения КП [102—104]. Аналогичный вывод можно сделать на основе анализа результатов работы [105], где методом сканирующей электронной микроскопии показано, что кристаллы КП  $[Cu_3(btc)_2(H_2O)_3]_n$  размером несколько микрон, находящиеся на стеклоуглеродном электроде, разрушаются вследствие электрохимического процесса по всей поверхности, в том числе на наиболее удаленной от электрода грани.

В литературе обсуждается вопрос о механизме электрохимических реакций с участием КП, большинство из которых представляют собой изоляторы. Высказывались предположения о том, что такие процессы могут протекать по «прыжковому механизму» [39, 98]. Для компенсации заряда полимерной решетки КП при редокс-процессе требуется включение (интеркаляция) противоиона, который поступает из состава фоновой соли [105]. Такие процессы могут лимитировать скорость электрохимической реакции и существенно влиять на ее характеристики [104]. Так, при исследовании электрохимических свойств пористого КП  $[Zn_2(NDC)_2(DPNI)]_n$  (NDC = 2,7-нафталиндикарбоксилат, DPNI = N,N'-ди(4-пиридил)-1,4,5,8-нафталинтетракарбоксихидримид) методом ЦВА найдено два последовательных процесса — обратимое восстановление при  $E_{1/2} = -0,33$  В и необратимое восстановление при  $E_{pc} = -0,66$  В со слабо выраженным анодным противопиком (потенциалы приведены относительно  $Fe^{+}/Fe$ ) [104]. Оба процесса относятся к восстановлению DPNI в составе КП. Оказалось, что зависимость расстояния между пиками первого процесса от скорости сканирования  $v$  незначительна, тогда как расстояние между катодным и анодным пиками второго процесса существенно зависит от  $v$ . Такой эффект может объясняться зависимостью ско-

рости редокс-процесса в пористом КП от диффузии противоионов в порах [104].

Интересная особенность влияния фоновой соли на электрохимические превращения пористого КП показана в случае пористого КП  $[Zr_6O_4(OH)_4(LPyr)_3]_n$ , модифицированного путем координации ферроцен-карбоксилата к ионам  $Zr^{4+}$  ( $LPyr^{4-} = 1,3,6,8$ -тетракис(4-бензоат)пирен) [106]. В этом пористом КП наблюдается два последовательных электрохимических процесса: процесс  $Fc^+/Fc$  с  $E_{1/2}$  около 0,7 В относительно  $AgCl/Ag$  и  $Pyg^+/Pyg$  с  $E_{1/2}$  около 1,4 В ( $Fc$  = фрагмент ферроцена,  $Pyg$  = фрагмент пирена). Найдено, что при низкой концентрации фонового электролита (0,01 М раствора гексафторфосфата тетрабутиламмония) наблюдается только процесс  $Fc^+/Fc$ , а процесс  $Pyg^+/Pyg$  не наблюдается. Это объясняется блокированием доступа фоновой соли при образовании катионов ферроцена в порах из-за «выталкивания» катионов тетрабутиламмония и противоионов, образующих ионные пары с ним, что делает окисление пирена невозможным (заряд пирения не может быть компенсирован противоионом из состава фонового электролита). При повышении концентрации фоновой соли до 0,5 М заряды всех катионов ферроцена могут быть компенсированы (ток окисления ферроцена растет более чем в 2 раза при увеличении концентрации  $Bu_4NPF_6$  от 0,01 до 0,5 М), и окисление пирена становится возможным [106]. Можно отметить, что наличие пор в кристаллической решетке КП может облегчать доступ противоиона при электрохимическом превращении такого соединения и, таким образом, может способствовать проявлению электрохимической активности КП, хотя данных, опубликованных в настоящее время, по-видимому, недостаточно для общего вывода о влиянии пористости на электрохимические свойства КП.

При переходе от ЦВ лиганда в растворе к ЦВ электрода, модифицированного координационным полимером, возможно существенное изменение относительных токов пиков отдельных процессов (предельным примером которого является исчезновение одного из пиков). Как пример можно привести КП с лигандами  $pyC_2N_4py$ ,  $d4p4az$  и  $pyTzTzpy$  (рис. 1). В случае всех этих лигандов в растворе наблюдаются два последовательных обратимых электрохимических процесса (таблица), и в случае каждого лиганда величины  $i_{pc1}$  и  $i_{pc2}$  приблизительно одинаковы [72]. В то же время для КП  $[Fe_2NiO(Piv)_6\{pyC_2N_4py\}_{1,5}]_n$   $i_{pc1} \ll i_{pc2}$ , в случае  $[Fe_2NiO(Piv)_6\{d4p4az\}]_n$  процесс при низких негативных потенциалах не наблюдается, а в случае  $[Fe_2NiO(Piv)_6\{pyTzTzpy\}_{1,5}]_n$  не наблюдается процесс при высоких негативных потенциалах [72]. Принимая во внимание, что для

протекания редокс-процесса в КП необходима интеркаляция противоиона, различие в величинах токов разных процессов могут объясняться разной скоростью интеркаляции ионов (которая может меняться вследствие перестройки решетки КП при редокс-превращении, а также зависит от заряда ионов металла и лигандов в составе такой решетки).

Помимо изменения отношения токов разных процессов в КП по сравнению с токами процессов с участием лигандов в растворе, при исследовании нанесенных на электрод КП может наблюдаться расщепление пиков процессов (тогда как соответствующий процесс с участием лиганда в растворе проявлялся как один четко выраженный пик) [72]. Расщепление пиков может объясняться неэквивалентностью лигандов (например, разными потенциалами редокс-процессов лиганда, расположенного на поверхности кристалла КП и координированного к иону металла одним донорным атомом, и лиганда, координированного к двум ионам металла двумя донорными атомами).

### Заключение

Исследования электрохимических свойств координационных полимеров начались относительно недавно, однако полученные к настоящему времени данные об электрохимически активных КП позволяют сделать некоторые общие выводы.

Потенциалы электрохимических процессов КП определяются строением электрохимически активного фрагмента и несущественно зависят от строения кристаллической решетки КП, способа упаковки полимерных цепочек или сеток. Использование молекулярных соединений с известной электрохимической активностью как исходных веществ для формирования КП позволяет задавать значения потенциалов редокс-процессов; в опубликованных примерах потенциалы электрохимических процессов в КП и аналогах молекулярного строения отличаются не более чем на 350 мВ.

Электрохимические процессы с участием КП, как правило, характеризуются худшей обратимостью по сравнению с такими процессами в растворах аналогов молекулярного строения — токи противоположных на циклических вольтамперограммах электродов, модифицированных путем нанесения КП, обычно существенно меньше токов первичных процессов (окисления при начале сканирования в анодную область и восстановления при начале сканирования в катодную область). В то же время на обратимость электрохимических процессов с участием КП, которая оценивается по критерию отношения токов пиков процессов окисления/восстановления, влияет много факторов (помимо природы самого вещества), и она мо-

жет быть повышена путем нанесения на электрод КП в составе композита, например с углеродными нанотрубками. По-видимому, формирование композита КП с нанотрубками способствует повышению обратимости электрохимического процесса благодаря улучшению контакта частиц КП и электрода.

Протекание электрохимического процесса в КП приводит к изменению заряда частицы, который компенсируется противоионами из состава фоновой соли. Интеркаляция таких ионов в КП или их диффузия в порах кристаллической решетки влияет на скорость электрохимического процесса. По-видимому, наличие пор может облегчать компенсацию заряда благодаря облегчению доступа противоионов к редокс-активным центрам КП и, таким образом, способствовать протеканию электрохимического процесса.

Наблюдаемые величины токов электрохимических процессов с участием КП могут объясняться протеканием электрохимической реакции не только на поверхности частиц, но и в их объеме. В некоторых случаях достигалось электрохимическое превращение всего количества КП, нанесенного на электрод, и такое превращение возможно при наличии достаточного количества противоионов для компенсации возникающего заряда КП. Возможность полного превращения КП важна для применения таких систем при создании новых материалов, а также может быть важным аргументом в пользу того, что реакция протекает именно в твердой фазе. В литературе высказываются предположения о вероятном механизме электрохимических процессов с участием КП, которые, как правило, являются изоляторами, но этот вопрос требует дополнительного анализа.

Можно предположить, что интерес к исследованию электрохимических свойств КП будет расти, что обусловлено большим потенциалом применения таких соединений для создания новых материалов для электроники, сенсорики, материалов с изменяемыми оптическими и магнитными свойствами (в том числе фотохромных материалов), электрокатализаторов.

### Литература

1. Falcaro P., Ricco R., Doherty C. M. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 5513—5560.
2. Stavila V., Talin A. A., Allendorf M. D. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 5994—6010.
3. Silva P., Vilela S. M. F., Tomé J. P. C., Almeida Paz F. A. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**. — P. 6774—6803.
4. Cui Y., Li B., He H. et al. // Acc. Chem. Res. — 2016. — **49**. — P. 483—493.
5. Kolotilov S., Kiskin M., Eremenko I., Novotortsev V. // Curr. Inorg. Chem. — 2013. — **3**. — P. 144—160.
6. Roy S., Chakraborty A., Maji T. K. // Coord. Chem. Rev. — 2014. — **273/274**. — P. 139—164.
7. Khan N. A., Hasan Z., Jhung S. H. // J. Hazard. Mater. — 2013. — **244/245**. — P. 444—456.
8. Chang N., Yan X.-P. // J. Chromatogr. A. — 2012. — **1257**. — P. 116—124.
9. Lin R., Ge L., Liu S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2015. — **7**. — P. 14750—14757.
10. Yusuf K., Aqel A., AlOthman Z. // J. Chromatogr. A. — 2014. — **1348**. — P. 1—16.
11. Yu Y., Ren Y., Shen W. et al. // TrAC Trends Anal. Chem. — 2013. — **50**. — P. 33—41.
12. Cychosz K. A., Ahmad R., Matzger A. J. // Chem. Sci. — 2010. — **1**. — P. 293—302.
13. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // Chem. Rev. — 2012. — **112**. — P. 869—932.
14. Ou S., Wu C.-D. // Inorg. Chem. Front. — 2014. — **1**. — P. 721—734.
15. Dhakshinamoorthy A., Asiri A. M., Garcia H. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2016. — **55**. — P. 5414—5445.
16. Farrusseng D., Aguado S., Pinel C. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2009. — **48**. — P. 7502—7513.
17. Fang Q.-R., Yuan D.-Q., Sculley J. et al. // Inorg. Chem. — 2010. — **49**. — P. 11637—11642.
18. Gascon J., Corma A., Kapteijn F., Llabrés i Xamena F. X. // ACS Catal. — 2014. — **4**. — P. 361—378.
19. Dhakshinamoorthy A., Asiri A. M., Garcia H. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**. — P. 1922—1947.
20. Dhakshinamoorthy A., Opanasenko M., Cejka J., Garcia H. // Catal. Sci. and Technol. — 2013. — **3**. — P. 2509—2540.
21. Opanasenko M., Dhakshinamoorthy A., Shamzhy M. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2013. — **3**. — P. 500—507.
22. Ma L., Wu C.-D., Wanderley M. M., Lin W. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**. — P. 8244—8248.
23. Dhakshinamoorthy A., Opanasenko M., Cejka J., Garcia H. // Adv. Synth. Catal. — 2013. — **355**. — P. 247—268.
24. Burgoyne A. R., Meijboom R. // Catal. Lett. — 2013. — **143**. — P. 563—571.
25. Sotnik S. A., Polunin R. A., Kiskin M. A. et al. // Inorg. Chem. — 2015. — **54**. — P. 5169—5181.
26. Sotnik S. A., Gavrilenko K. S., Lytvynenko A. S., Kolotilov S. V. // Inorg. chim. acta. — 2015. — **426**. — P. 119—125.
27. Сотник С. А., Колотилов С. В., Кискин М. А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2014. — С. 862—869.
28. Horike S., Dincă M., Tamaki K., Long J. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 2008. — **130**. — P. 5854—5855.
29. Schlichte K., Kratzke T., Kaskel S. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2004. — **73**. — P. 81—88.
30. Shultz A. M., Farha O. K., Hupp J. T., Nguyen S. T. // J. Amer. Chem. Soc. — 2009. — **131**. — P. 4204—4205.
31. Verma P., Vogiatzis K. D., Planas N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**. — P. 5770—5781.
32. Wang J.-C., Ding F.-W., Ma J.-P. et al. // Inorg. Chem. — 2015. — **54**. — P. 10865—10872.
33. Han J. W., Hill C. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 2007. — **129**. — P. 15094—15095.
34. Skobelev I. Y., Sorokin A. B., Kovalenko K. A. et al. // J. Catal. — 2013. — **298**. — P. 61—69.
35. Cho S.-H., Ma B., Nguyen S. T. et al. // Chem. Commun. — 2006. — P. 2563—2565.

36. Xie M.-H., Yang X.-L., He Y. et al. // Chem. — Eur. J. — 2013. — **19**. — P. 14316—14321.
37. Llabresixamena F., Abad A., Corma A., Garcia H. // J. Catal. — 2007. — **250**. — P. 294—298.
38. Xiao D. J., Bloch E. D., Mason J. A. et al. // Nat. Chem. — 2014. — **6**. — P. 590—595.
39. D'Alessandro D. M. // Chem. Commun. — 2016. — **52**. — P. 8957—8971.
40. Najafi M., Abbasi A., Badiie A. // J. Nanostruct. — 2012. — **2**. — P. 85—100.
41. Mulfort K. L., Hupp J. T. // J. Amer. Chem. Soc. — 2007. — **129**. — P. 9604—9605.
42. Mulfort K. L., Wilson T. M., Wasielewski M. R., Hupp J. T. // Langmuir. — 2009. — **25**. — P. 503—508.
43. Гуртовой Р. И., Цымбал Л. В., Кузьмин Р. Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 2. — С. 103—108. [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 104—110 (Engl. Transl.).]
44. Wang H., Meng W., Wu J. et al. // Coord. Chem. Rev. — 2016. — **307**. — P. 130—146.
45. Batten S. R., Champness N. R., Chen X.-M. et al. // Pure Appl. Chem. — 2013. — **85**. — DOI 10.1351/PAC-REC-12-11-20.
46. Batten S. R. Coordination polymers: design, analysis and application. — Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry, 2009.
47. Zhang M., Bosch M., Gentle III T., Zhou H.-C. // CrystEngComm. — 2014. — **16**. — P. 4069.
48. Lu W., Wei Z., Gu Z.-Y. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 5561—5593.
49. Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W. et al. // Nature. — 2003. — **423**. — P. 705—714.
50. Perry IV J. J., Perman J. A., Zaworotko M. J. // Chem. Soc. Rev. — 2009. — **38**. — P. 1400.
51. Дорофеева В. Н., Мишура А. М., Литвиненко А. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 2. — С. 109—116. [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 111—118 (Engl. Transl.).]
52. Matsunaga A., Yasuhara A. // Chemosphere. — 2005. — **59**. — P. 1487—1496.
53. Lyaskovskyy V., de Bruin B. // ACS Catal. — 2012. — **2**. — P. 270—279.
54. Ray K., Petrenko T., Wieghardt K., Neese F. // Dalton Trans. — 2007. — P. 1552.
55. Jorgensen C. K. // Coord. Chem. Rev. — 1966. — **1**. — P. 164—178.
56. Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P. et al. // Coord. Chem. Rev. — 1999. — **183**. — P. 117—138.
57. Sun W.-Y., Yoshizawa M., Kusukawa T., Fujita M. // Curr. Opin. Chem. Biol. — 2002. — **6**. — P. 757—764.
58. Zheng L.-L., Zhang W.-X., Qin L.-J. et al. // Inorg. Chem. — 2007. — **46**. — P. 9548—9557.
59. Shiga T., Okawa H., Kitagawa S., Ohba M. // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — **128**. — P. 16426—16427.
60. O'Keeffe M., Yaghi O. M. // Chem. Rev. — 2012. — **112**. — P. 675—702.
61. Li M., Li D., O'Keeffe M., Yaghi O. M. // Chem. Rev. — 2014. — **114**. — P. 1343—1370.
62. Deria P., Mondloch J. E., Karagiari O. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 5896—5912.
63. Pintado S., Goberna-Ferrón S., Escudero-Adán E. C., Galán-Mascarós J. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — **135**. — P. 13270—13273.
64. Munakata M., Ning G. L., Kuroda-Sowa T. et al. // Inorg. Chem. — 1998. — **37**. — P. 5651—5656.
65. Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P. H. et al. // Science. — 1999. — **283**. — P. 1148—1150.
66. Kanda S., Suzuki A., Ohkawa K. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. — 1973. — **12**. — P. 88—96.
67. Chowdhury P., Bikkina C., Meister D. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2009. — **117**. — P. 406—413.
68. Doménech A., García H., Doménech-Carbó M. T., Llabrés-i-Xamena F. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**. — P. 13701—13711.
69. Bernhard S., Takada K., Díaz D. J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2001. — **123**. — P. 10265—10271.
70. Wang X.-L., Mu B., Lin H.-Y., Liu G.-C. // J. Organomet. Chem. — 2011. — **696**. — P. 2313—2321.
71. Lytvynenko A. S., Kiskin M. A., Dorofeeva V. N. et al. // J. Solid State Chem. — 2015. — **223**. — P. 122—130.
72. Литвиненко А. С., Полунин Р. А., Кискин М. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 1. — С. 49—55. [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 1. — P. 54—61 (Engl. Transl.).]
73. Collman J. P., McDevitt J. T., Leidner C. R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — **109**. — P. 4606—4614.
74. Kobayashi Y., Jacobs B., Allendorf M. D., Long J. R. // Chem. Mater. — 2010. — **22**. — P. 4120—4122.
75. Lytvynenko A. S., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al. // Inorg. Chem. — 2014. — **53**. — P. 4970—4979.
76. Литвиненко А. С., Мишура А. М., Тутов В. Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2015. — С. 306—317.
77. Kaneko W., Ohba M., Kitagawa S. // J. Amer. Chem. Soc. — 2007. — **129**. — P. 13706—13712.
78. Hao Z.-M., Zhang X.-M. // Dalton Trans. — 2011. — **40**. — P. 2092—2098.
79. Schneemann A., Bon V., Schwedler I. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 6062—6096.
80. Custelcean R., Moyer B. A. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2007. — **2007**. — P. 1321—1340.
81. Gosser D. K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. — New York : Wiley-VCH, 1993.
82. Zhao Y., You W., Dai L. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2008. — **634**. — P. 2639—2642.
83. Chadim P., Švancara I., Pihlar B., Vytřas K. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. — 2000. — **65**. — P. 1035—1046.
84. Schultz F. A., Kuwana T. // J. Electroanal. Chem. — 1965. — **10**. — P. 95—103.
85. Horikoshi R., Mochida T., Moriyama H. // Inorg. Chem. — 2002. — **41**. — P. 3017—3024.
86. Park K.-W., Kwon B.-K., Choi J.-H. et al. // J. Power Sources. — 2002. — **109**. — P. 439—445.
87. Zhang B., Lai C., Zhou Z., Gao X. P. // Electrochim. acta. — 2009. — **54**. — P. 3708—3713.
88. Kozarenko O. A., Dyadyun V. S., Papakin M. S. et al. // Electrochim. acta. — 2015. — **184**. — P. 111—116.
89. Nalini B., Sriman Narayanan S. // Electroanalysis. — 1998. — **10**. — P. 779—783.

90. Babu K. F., Kulandainathan M. A., Katsounaros I. et al. // *Electrochem. Commun.* — 2010. — **12**. — P. 632—635.
91. Grygar T., Marken F., Schröder U., Scholz F. // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* — 2002. — **67**. — P. 163—208.
92. Marken F., Cromie S., McKee V. // *J. Solid State Electrochem.* — 2003. — **7**. — P. 141—146.
93. Inzelt G. // *J. Solid State Electrochem.* — 2002. — **6**. — P. 265—271.
94. Патент на корисну модель 95141 Україна, МПК Н 01 М 4/66, Н 01 М 10/04, Н 01 L 51/00, С 08 К 5/00. Спосіб формування редокс-активного покриття на поверхні твердого електрода / А. С. Литвиненко, С. В. Колотилов, А. М. Мішура, В. Є. Тітов; Заявник і патентовласник Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України. — № u201407396, Заявл. 01.07.2014, Опубл. 10.12.2014, Бюл. № 23.
95. Zhou E., Zhang Y., Li Y., He X. // *Electroanalysis.* — 2014. — **26**. — P. 2526—2533.
96. Loera-Serna S., Oliver-Tolentino M. A., de Lourdes López-Núñez M. et al. // *J. Alloys and Compd.* — 2012. — **540**. — P. 113—120.
97. Yang L., Kinoshita S., Yamada T. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2010. — **49**. — P. 5348—5351.
98. Ahrenholtz S. R., Epley C. C., Morris A. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2014. — **136**. — P. 2464—2472.
99. Nicholson R. S., Shain I. // *Anal. Chem.* — 1964. — **36**. — P. 706—723.
100. Jehoulet C., Obeng Y. S., Kim Y. T. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1992. — **114**. — P. 4237—4247.
101. Bruns W., Kaim W., Waldhoer E., Krejčík M. // *Inorg. Chem.* — 1995. — **34**. — P. 663—672.
102. Hod I., Bury W., Karlin D. M. et al. // *Adv. Mater.* — 2014. — **26**. — P. 6295—6300.
103. Wade C. R., Li M., Dincă M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2013. — **52**. — P. 13377—13381.
104. Usov P. M., Fabian C., D'Alessandro D. M. // *Chem. Commun.* — 2012. — **48**. — P. 3945.
105. Doménech A., García H., Doménech-Carbó M. T., Llabres-i-Xamena F. // *Electrochem. Commun.* — 2006. — **8**. — P. 1830—1834.
106. Hod I., Bury W., Gardner D. M. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2015. — **6**. — P. 586—591.

Поступила в редакцію 21 июля 2016 г.

В окончательном варианте 26 июля 2016 г.

## Електрохімічно активні координаційні полімери (огляд)

А. С. Литвиненко, С. В. Колотилов

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: svk001@mail.ru

*Проведено аналіз залежності електрохімічних властивостей координаційних полімерів (КП) від їх будови. На основі опублікованих даних показано, що потенціал електрохімічного процесу в КП близький до потенціалу такого процесу в розчині аналога молекулярної будови, який містить відповідний редокс-активний фрагмент, а електрохімічний процес за участю КП відбувається не лише на поверхні частинок, нанесених на електрод, але і в об'ємі речовини. Включення в частинку КП протіонів зі складу електроліту має суттєвий вплив на перебіг електрохімічного перетворення в такій системі.*

**Ключові слова:** координаційні полімери, електрохімічні властивості, редокс-потенціал, модифікація електрода.

## Electrochemically Active Coordination Polymers (review)

A. S. Lytvynenko, S. V. Kolotilov

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: svk001@mail.ru

*The dependency of electrochemical properties of coordination polymers (CPs) on their structure was analyzed. On the basis of literature data it was shown that the potential of the electrochemical process in CP is close to potential of similar process in solution of the molecular analogue of molecular structure, which contains respective redox-active fragment, and electrochemical process, which involves PC, occurs not only on surface of particles deposited on the electrode, but also takes place in volume of the compound. Incorporation of counter-ions from the electrolyte in particle of the CP has significant influence on the course of electrochemical transformation in such system.*

**Key words:** coordination polymers, electrochemical properties, redox-potential, electrode modification.