

Применение электрохимических методов для изучения электроактивных пленок Ленгмюра – Блоджетт

Л.М.Гольденберг

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515 – 3588*

Обсуждены электрохимические свойства тонких пленок электроактивных веществ, нанесенных на поверхность электрода методом Ленгмюра – Блоджетт. Значительное внимание уделено пленкам веществ, способных образовывать комплексы с переносом заряда и потенциально электропроводящие пленки. К таким веществам относятся производные тетрагидрофурана, тетрацианохинодимера, тетрагидротетрацена, фуллерены, дитиолатные комплексы металлов, фталоцианины и сопряженные полимеры. Рассмотрены также пленки Ленгмюра – Блоджетт ферроценов, бипиридиниевых комплексов, виологенов и других электроактивных материалов. Проанализированы зависимости электрохимических свойств пленок от их строения. Особое внимание уделено сложным структурам, состоящим из слоев разных веществ, и результатам изучения механизма переноса электронов в таких структурах. Обсуждены перспективы применения электроактивных пленок Ленгмюра – Блоджетт в электрокатализе, электроанализе, для создания электрохромных экранов, в устройствах хранения информации и молекулярной электроники. Библиография — 163 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1141
II. Пленки Ленгмюра – Блоджетт комплексов с переносом заряда	1142
III. Сопряженные полимеры	1145
IV. Координационные соединения	1147
V. Прочие материалы	1151
VI. Гетерослои	1153
VII. Применение	1156
VIII. Заключение	1159

I. Введение

Описание процесса Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) можно найти в ряде обзоров и монографий.^{1–5} Для изучения электрохимических свойств пленки Ленгмюра – Блоджетт (ПЛБ) наносят на поверхность электрода в виде монослоя или нескольких слоев методами вертикального или горизонтального переноса. В качестве электродов (подложки в процессе ЛБ) чаще всего используют проводящее стекло (SnO_2 , допированный In_2O_3 , напыленный на поверхность стекла) или золото, напыленное на различные подложки. Главными объектами наших исследований являются ПЛБ на основе комплексов с переносом заряда. Такие пленки могут обладать электропроводностью, поэтому они перспективны для использования в молекулярной электронике (см. обзоры^{6–11}). Электрохимические методы можно рассматривать как методы синтеза проводящих пленок и/или как методы «превращения» непроводящих пленок в проводящие. Причем электрохимическими методами такие «пре-

вращения» легко контролируются, поскольку необходимая степень окисления или восстановления (часто используется термин «уровень допирования») определяется количеством пропущенного электричества. Процессы окисления или восстановления сопровождаются вхождением противоионов в пленку (для компенсации заряда). Из химии электропроводящих ион-радикальных солей (ИРС) и комплексов с переносом заряда (КПЗ)^{7,9} известно, какое большое разнообразие ионов может быть использовано при электрокристаллизации. Применение электрохимических методов к ПЛБ может привести к лучшему контролю их свойств. Электрохимические методы широко используются для роста проводящих кристаллов и получения сопряженных полимеров, однако для ПЛБ они нашли ограниченное применение.

Электрохимия ПЛБ рассматривалась Фаччи¹² на основе его собственных работ с производными ферроцена. Мы также обсуждали электрохимию ПЛБ,¹³ однако в настоящем обзоре эта область рассматривается более подробно, с учетом большого количества исследований (в том числе и наших), появившихся за последние годы.

Пленки электроактивных материалов могут служить в качестве модельных систем для изучения влияния строения ПЛБ и условий переноса на электрод на их электрохимические свойства и, наоборот, для изучения строения пленок необходима электрохимическая информация. Например, ПЛБ фталоцианинов в основном исследовались в качестве электрохромных покрытий, однако такие пленки также могут быть электропроводящими. Электроактивные ПЛБ

Л.М.Гольденберг. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХФЧ РАН. Телефон: (095) 524 – 5035.
Область научных интересов: электропроводящие органические материалы, электрохимия, пленки Ленгмюра – Блоджетт, молекулярная электроника.

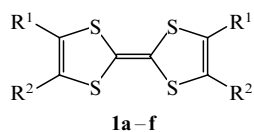
Дата поступления 24 февраля 1997 г.

могут использоваться при формировании ультратонкопленочных электродов с высокой концентрацией активных центров и молекулярной организацией, которые применяются в качестве сенсоров, в фотоэлектрохимических устройствах и устройствах хранения информации. Пленки ЛБ также могут служить моделями молекулярных диодов в биологических системах, моделями биологических мембран, использоваться в электрокатализе.

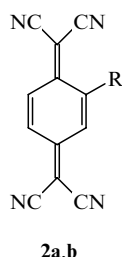
С помощью метода ЛБ возможно создание молекулярно-организованных пленок, и это является преимуществом данного метода при создании устройств молекулярной электроники. Изучение молекулярной организации пленок может привести к новым результатам, уточняющим механизмы процессов переноса электрона на поверхности электрода. Метод самоорганизованных (СО) пленок также приводит к молекулярной организации и может рассматриваться в качестве дополнительного к методу ЛБ. Как правило, метод СО может быть использован только для поверхности одного типа (например, тиолы на поверхности Au или Pt, хлорсиланы на поверхности стекла или Si). Это создает трудности при измерении электропроводности. Данный метод зачастую ограничен получением монослоев.

II. Пленки Ленгмюра – Блоджетт комплексов с переносом заряда

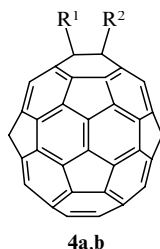
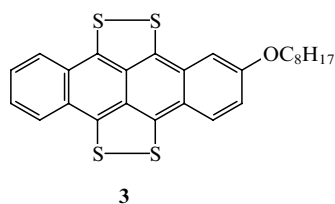
Для образования электропроводящих пленок были использованы дифильные производные тетраафульвалена (ТТФ), тетрацианохинодимера, тетратиотетрацена (ТТТ), фуллерены и дитиолатные комплексы металлов (**1**–**5**).



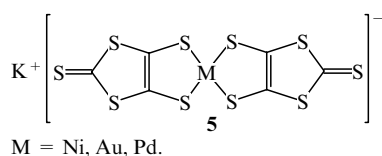
- 1a:** $R^1 = H, R^2 = \text{COC}_{15}\text{H}_{31}$;
1b: $R^1 = H, R^2 = \text{COC}_{17}\text{H}_{35}$;
1c: $R^1 + R^2 = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S},$
 $R^2 + R^2 = \text{SCH}_2\text{CH}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{S};$
1d: $R^1 + R^1 = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S},$
 $R^2 = \text{SC}_{18}\text{H}_{37};$
1e: $R^1 + R^1 = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S},$
 $R^2 = H, \text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35};$
1f: $R^1 = H, R^2 = H, \text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}.$



- $R = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (**a**),
 $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (**b**).



- 4a:** $R^1 + R^2 = \text{двойная}$
 $\text{связь},$
4b: $R^1 = H, R^2 = \text{Bu}^t.$



Основной метод перевода пленок в проводящее состояние — окисление, как правило, парами I_2 . Один из недостатков данного метода заключается в нестабильности проводящего состояния, так как пленки теряют газообразный иод при хранении. Известно несколько попыток использовать электрохимические методы. Электрохимическое окисление производного **3** во время переноса ПЛБ было проведено с применением LiClO_4 в качестве электролита в ванне,¹⁴ а смеси соединения **1d** и бегеновой кислоты¹⁵ — с

использованием $0.002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KI}$. В последнем случае смешанно-валентное состояние в пленке зарегистрировано спектроскопическими методами. В качестве механизма процесса, обусловившего такое состояние было предложено прямое электрохимическое окисление ТТФ.¹⁵ Альтернативно можно предположить, что на электроде происходит окисление анионов I^- , а затем ионы I_3^- окисляют ТТФ. По данным работы¹⁴, окисление **3** на движущемся электроде (так же как и окисление уже перенесенных пленок) не вызывает нарушения его структуры. Окисление же парами иода пленок соединения **3** приводило к разупорядочению структуры. Мы использовали последний метод в гальваностатическом режиме (режим постоянного тока) для переноса ПЛБ производного Ni-комплекса **5** с катионом тетрабутиламмония на электрод с щелью шириной 30–50 мкм.¹⁶ Впервые при таком подходе была зарегистрирована электропроводность пленок, равная $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Потенциостатический метод (режим постоянного потенциала) применялся¹⁷ для контроля адсорбции красителя малахитового зеленого, растворенного в субфазе при переносе пленок производного **2b**. Механизм адсорбции был объяснен электрохимическим восстановлением **2b** во время переноса пленок на проводящее стекло и образованием комплексов с переносом заряда между восстановленным **2b** и малахитовым зеленым.

Можно предположить, что очень плотные ПЛБ могут окисляться или восстанавливаться при переносе на электрод с поверхности субфазы, но эти же процессы могут быть затруднены для уже сформированных пленок.

Для изучения электрохимических свойств сформированных ПЛБ чаще всего применяются методы вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, как правило, циклическая вольтамперометрия. Теоретически для поверхностной электрохимической реакции наблюдается симметричная вольтамперограмма (ВА) (разность потенциалов пиков окисления и восстановления равна нулю) с полуширинами пиков для одноэлектронного переноса $\sim 90 \text{ мВ}$. Среди производных ТТФ **1** стабильная ВА, наиболее приближенная к теоретическому отклику поверхностной волны, наблюдалась для соединения **1f** (рис. 1)[†]. Отклонения от теоретического отклика в этом случае заключались в уширении пиков и появлении разности потенциалов пиков. Примечательно, что несмотря на плотную упаковку пленок (малая площадь молекулы¹⁸), формы ВА для многослойной пленки и монослоя незначительно отличались. Зависимости тока в пике от скорости развертки были линейными, как и полагается для поверхностной электрохимической реакции, однако электроактивность монослоя оказалась ниже рассчитанной из

[†] L.M.Goldenberg, R.Andreu, M.Saviron, A.J.Moore, J.Garin, M.R.Bryce, M.C.Petty, *Неопубликованные результаты*.

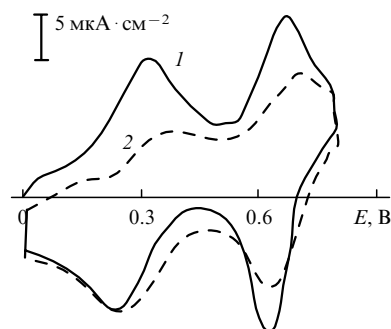


Рис. 1. Вольтамперограмма ПЛБ смеси **1f** и эйкозановой кислоты (23 мол.%) на проводящем стекле в 0.2 M HClO_4 . Потенциалы отн. нас.к.э.; **1** — монослой, **2** — 5 слоев, $v = 200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

данных по ЛБ-переносу, а в случае многослойной пленки еще уменьшалась (см. рис. 1).

Спектроскопическими методами установлено,^{19,20} что даже компактные пленки производных **1a** и **1b** могут быть окислены в водном электролите с образованием смешанно-валентного состояния. Вольтамперограммы для пленок **1a** (экспериментальная площадь молекулы $\sim 0.2 \text{ нм}^2$, что соответствует площади сечения алкильной цепи)¹⁹ указывают на медленное окисление. Электрохимический процесс, по-видимому, контролируется диффузией противоионов через гидрофобную пленку. Для пленок, содержащих более одного слоя, ВА была сильно искажена из-за осложненной диффузии противоионов. Иллюстрацией сказанному может служить рис. 2, на котором представлены ВА производного фуллерена **4b**.²¹ Для монослоя наблюдались три диффузионно-контролируемые обратимые или квазиобратимые стадии восстановления (см. рис. 2,а); было предположено, что электрохимический процесс лимитируется диффузией анионов через плотный гидрофобный монослой. Форма ВА многослойных пленок (см. рис. 2,б[‡]) значительно искажена.

Изучение пленок других производных ТТФ (например, **1c,e**) показывает, что их электрохимические свойства сильно зависят от строения.^{18,22} Пленки **1c**, перенесенные при относительно низком поверхностном давлении по данным ИК-спектроскопии обладали довольно низким уровнем организации,²² поэтому можно ожидать большого количества дефектов и укороченных S...S-контактов между молекулами ТТФ. Вольтамперограмма таких пленок нестабильна, пик окисления сдвинут в анодную область; ВА не изменялась для многослойных пленок (рис. 3). Нестабильная ВА с раздвоенными пиками наблюдалась также для соединения **1e**, характеризующегося хорошими пленкообразующими свойствами. Возможно, последним обусловлены компактная структура и пониженная электроактивность многослойных пленок.¹⁸ Изучение электроактивности ПЛБ других производных ТТФ показало, что они имеют нестабильные, часто осложненные дополнительными пиками ВА.^{23–25}

[‡] L.M. Goldenberg, G. Williams, M.R. Bryce, A.P. Monkman, M.C. Petty, A. Hirsch, A. Soi. *Неопубликованные результаты.*

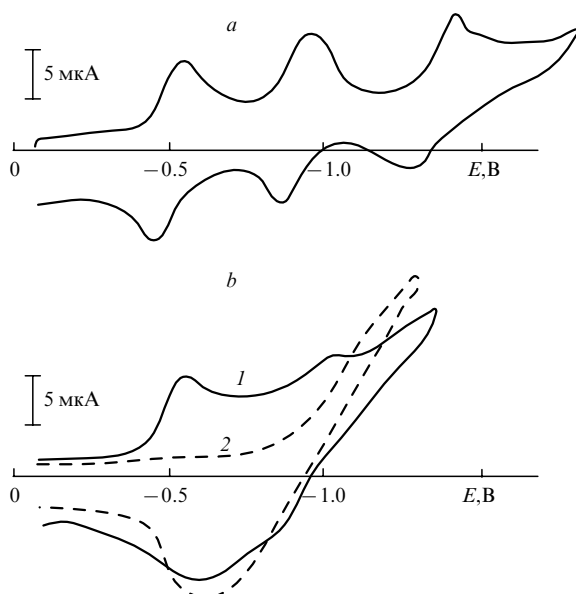


Рис. 2. Вольтамперограмма монослоя (а) и мультислойной ПЛБ (б) **4b** на проводящем стекле в смеси 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ Bu_4NPF_6 –ацетонитрил. Потенциалы отн. нас.к.э., $v = 10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; 1 — 3 слоя, 2 — 11 слоев.

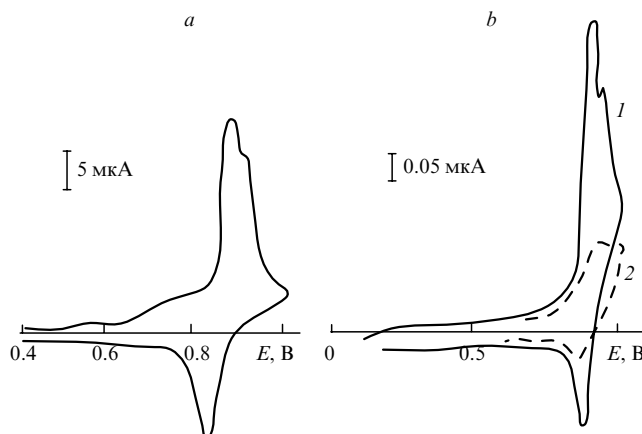


Рис. 3. Вольтамперограмма ПЛБ смеси **1c** и 20 мол. % стеариновой кислоты на проводящем стекле в насыщенном растворе KCl .²² Потенциалы отн. Ag/AgCl ; а — 5 слоев, $v = 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; б: 1 — монослой, $v = 25 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, 2 — второй цикл.

Тике с сотр.^{14,26,27} зарегистрировал хорошо выраженную ВА для многослойных пленок **3**. Примечательно, что ВА очень толстых пленок (80 слоев) не были искажены,²⁸ если они были сформированы из катион-радикальной соли **3** с анионами додецилсульфата. Образование катион-радикальной соли приводит к увеличению площади молекулы **3** на 70% и таким образом к образованию каналов для движения ионов. Присутствие ионов внутри пленки также может облегчить электрохимическую реакцию.

После электрохимического восстановления при -0.1 В отн. нас.к.э.²⁹ пленок производного **2a** (от 15 до 51 слоев) их проводимость достигала $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Вольтамперограммы таких пленок показывают большую разность потенциалов пиков окисления и восстановления ($\sim 0.4 \text{ В}$) и наличие предпиков, однако форма ВА улучшалась после разбавления электроактивного материала в пленках метилового эфира эйкозановой кислоты. По-видимому, это обусловлено уменьшением взаимодействия между электроактивными центрами (в соответствии с теорией, предложенной в работе³⁰).

В ряде публикаций^{31–41} приведены результаты исследований электрохимически окисленных пленок комплексов **5**, полученных горизонтальным переносом. После гальваностатического окисления в водном растворе LiClO_4 проводимость пленок комплекса **5** с $\text{M} = \text{Au}$ и катионом тридецилметиламмония (смесь 1 : 1 с эйкозановой кислотой, 20 слоев) составляла $25\text{--}50 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; проводимость других комплексов с $\text{M} = \text{Ni}$ и Pd была в интервале $3 \cdot 10^{-4}\text{--}5 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{31,32–37}). Квазиметаллический характер температурной зависимости проводимости (рис. 4) и ее увеличение с повышением давления^{38,41} были зарегистрированы для комплекса золота. Измерения ЭПР³³ и термо-ЭДС^{35–37} также указывают на металлическую природу проводимости пленок. Очень высокая проводимость ($140 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) была зарегистрирована при 51 К под высоким давлением.⁴¹

Однако электропроводность таких пленок была нестабильной: падение в 3 раза за 3 дня; только свежеприготовленные пленки имели «металлическую» температурную зависимость.^{37,40,41} Напротив, параметры малоуглового рентгеновского рассеяния⁴⁰ и термо-ЭДС были стабильными. Методом атомной силовой микроскопии пленок комплекса золота установлено наличие в них кристаллитов в форме пластинок с высотой $\sim 18 \text{ нм}$,³⁹ а все упомянутые выше данные по проводимости были получены из расчета, что толщина одного слоя равна 3 нм.^{31,32,41} Границы кристаллитов в многослойных пленках расплывались после электрохимического окисления. Морфологические изменения сопровождалось увеличением межплоскостного расстояния

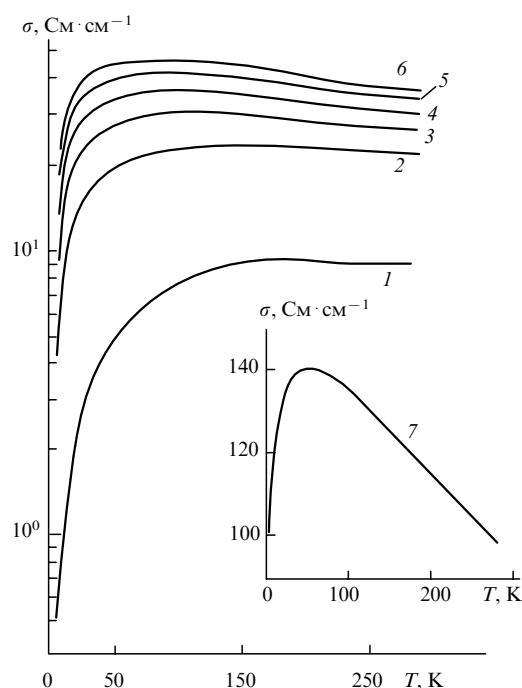


Рис. 4. Зависимость проводимости от температуры для ПЛБ Au-комплекса **5** (1:1 смесь с эйкозановой кислотой, 20 слоев, после электрохимического окисления) при давлениях 0 (1), 5 (2), 7 (3), 9.5 (4), 10.9 (5), 11.1 (6) и 9.8 (7) кбар.⁴¹

от 1.9 до 2.7 нм.³⁵ Межплоскостное расстояние в исходной пленке было принято равным периоду решетки в кристаллитах комплекса золота, поскольку аналогичное значение получено при рентгеноструктурном анализе монокристаллов.^{35, 39} В повторенном позже детальном исследовании³⁴ подтверждено расстояние 1.92 нм для исходных пленок, однако отмечены более интенсивные пики, соответствующие межплоскостным расстояниям 4.88 и 4.43 нм. Последние значения были отнесены к матрице эйкозановой кислоты (бислой типа Y). После электрохимического допирования появилось новое межплоскостное расстояние 3.48 нм, и не ясно, как это значение соотносится со значением 2.7 нм из работы³⁵. На основе молекулярного моделирования⁴⁰ было предположено, что длинная ось комплекса почти параллельна поверхности подложки. В допированных пленках молекулы комплекса димеризуются вдоль направления, перпендикулярного поверхности подложки. Методом атомной силовой микроскопии для монослоя выявлены⁴⁰ параллелепипеды с сечением $1.06 \cdot 1.31 \text{ нм}^2$, которые соответствуют сечению комплекса золота. Следует отметить, что такой метод использовался только для недопированных пленок, и авторы не указывают, наблюдали они кристаллиты или нет. Найденная экспериментально площадь молекулы рассматриваемого комплекса составила 0.28 нм^2 (см.³⁵). Это значение свидетельствует об образовании мультислоев или кристаллитов на поверхности воды.

Недавно мы изучили близкий по структуре комплекс **5** с $M = \text{Ni}$ и катионом октадецилпиридиния.^{42, 43} Как однослойная, так и многослойная пленки были электроактивны, причем ток пика окисления на ВА увеличивался пропорционально количеству слоев.⁴³ Пленки были получены в различных условиях переноса, и их электропроводность отличалась на несколько порядков.⁴² Применение электрохимических методов в этом случае полезно для понимания строения ПЛБ: ВА показала, что химическая природа пленок та же самая независимо от электропроводящих свойств. Однако различное строение слоев приводит к разной электроактивности, а также влияет на разность потенциалов пиков окис-

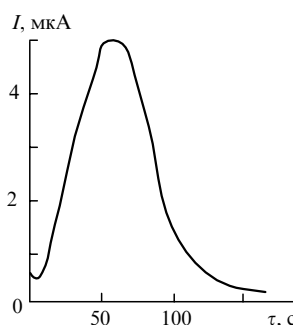


Рис. 5. Хроноамперограмма окисления Ni-комплекса **5** на электроде типа двойной гребенки в 3 М KCl.⁴³

ления и восстановления. Можно предположить, что в пленках, образованных истинными монослоями (непроводящие пленки), электрохимическая реакция идет медленнее, чем в пленках, образованных агрегированными слоями, из-за того, что молекулы электроактивного комплекса заглублены в гидрофобную матрицу и удалены от поверхности электрода.⁴² Процесс потенциостатического окисления пленки на электроде типа двойной гребенки (рис. 5) характеризуется хроноамперограммой (зависимостью тока от времени при постоянном потенциале) «пиковой» формы. Это можно объяснить тем, что ток в начальной стадии процесса увеличивается из-за увеличения эффективной площади электрода, обусловленного образованием проводящей фазы в пленке между контактами. Ток увеличивается до тех пор, пока пленка не достигнет максимально проводящего состояния. Количество электричества, пропущенное в этом процессе, приблизительно соответствует количеству электричества, необходимого для окисления половины электроактивного материала в пленке. Таким образом получается смешанно-валентное состояние. При использовании KCl или LiClO₄ в качестве электролитов достигалась проводимость $3 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Значения проводимости и энергия активации проводимости для этих пленок и пленок, окисленных парами иода, были близки.^{42, 43} Более низкая проводимость пленок **5** с $M = \text{Ni}$ по сравнению с пленками этого комплекса с $M = \text{Au}$ и Pd (см. выше), частично объясняется тем, что найденные нами величины проводимости подсчитаны для толщин пленок, реально измеренных методом профилометрии (толщина одного слоя порядка 30 нм),⁴² а не на основе предполагаемого значения толщины слоя 3 нм (см.^{31, 32, 41}).

Аналогичный подход был применен для получения электропроводящих смешанных пленок комплекса **5** с $M = \text{Ni}$ и катионом тетрабутиламмония и трикозановой кислоты.¹⁶ Пленки ЛБ окислялись потенцио- или гальваностатическим методом с использованием различных электролитов. Была зарегистрирована проводимость до $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.¹⁶). К этому значению близки проводимости пленок в четырех различных электролитах, а также пленок, окисленных парами иода.

Следует отметить, что пленки, окисленные электрохимически с использованием LiClO₄ или KI в качестве электролитов, а также пленки, окисленные химически, были стабильнее пленок, окисленных с использованием KCl или Bu₄NBr. Волтамперограмма существенно не зависела от природы электролита и была похожа на ВА пленок ЛБ дифильного Ni-комплекса.⁴² Обратимые быстрые изменения спектра поглощения пленок в видимой области были зарегистрированы при изменении потенциала ПЛБ на электроде из проводящего стекла (рис. 6).

Бард с сотр.^{44–46} изучил электрохимическое поведение ПЛБ фуллерена C₆₀ (**4a**). Чтобы исключить растворение пленок, были исследованы только первые две стадии восстановления. Наиболее вероятно, что пленки не представляли собой истинные монослои. Авторы наблюдали рост пика и

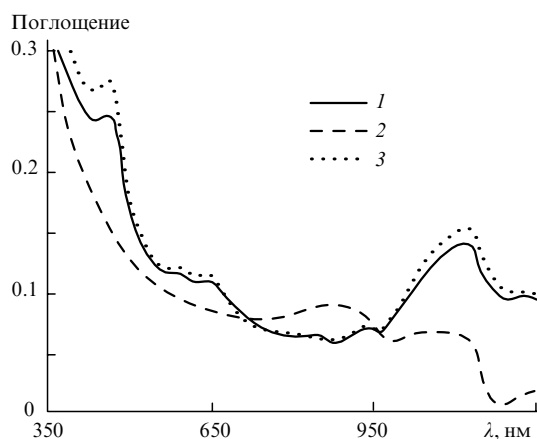


Рис. 6. Зависимость поглощения в видимой области спектра от длины волны при окислении Ni-комплекса с катионом тетрабутил-аммония **5** (40 мол.% трикозановой кислоты) на электроде из проводящего стекла в водном растворе 0.5 M Bu₄NBr.¹⁶ Потенциалы отн. серебряной проволоки: 1 — разомкнутая цепь, 2 — 1 В, 3 — -0.3 В.

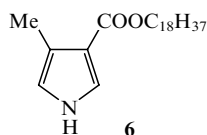
уменьшение его ширины на ВА с увеличением поверхностного давления (давления переноса). Разность потенциалов пиков окисления и восстановления была меньше, чем для пленок, полученных методом отлива, и при низком давлении переноса составляла 0.21 В.

В работе⁴⁷ изучены фотоэлектрохимические свойства ПЛБ фуллерена C₆₀ и его пирролидиниевых производных. Наибольший квантовый выход фототока был получен для производного с группой *o*-Me₂NPh в пирролидиновом кольце.

Таким образом, электрохимические методы с переносом заряда перспективны для получения электропроводящих ПЛБ. Электрохимическое окисление и восстановление можно применять как в процессе переноса пленок с использованием электролита в субфазе, так и для уже сформированных многослойных пленок. Данными методами можно синтезировать высокоупорядоченные электропроводящие пленки, а также включать различные противоионы в состав пленок. Однако для выяснения зависимости электропроводящих и других свойств пленок от строения противоиона требуются дальнейшие исследования. Подчеркнем, что рекордная проводимость при атмосферном давлении (до 50 См·см⁻¹) и частично металлическая зависимость электропроводности от температуры обнаружены у пленок, полученных именно электрохимическим методом.

III. Сопряженные полимеры

Метод ЛБ довольно широко применяется для формирования пленок сопряженных полимеров (см., например, обзор⁴⁸), однако электрохимические методы ограничено используются при исследовании таких материалов. Об успешном применении электрохимической полимеризации сообщалось для пленок дифильного производного пиррола (**6**).^{49–51}

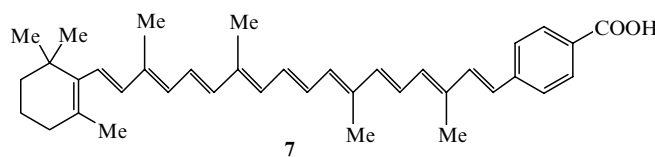


Электрод с ПЛБ (несколько миллиметров) был опущен в электролит LiClO₄/ацетонитрил. При наложении потенциала на части электрода, опущенной в раствор, за счет образования полипиррола появлялась окрашенная зона. Окрашенная часть электрода служила подводящим контактом для

остальной пленки.[†] В полученной таким способом пленке была зарегистрирована высокая анизотропия проводимости (10⁻¹ См·см⁻¹ в направлении, параллельном поверхности электрода, и 10⁻¹¹ См·см⁻¹ в направлении, перпендикулярном поверхности электрода). Малоугловое рентгеновское рассеяние показало, что пленка, полученная на части электрода, не опущенной в раствор, сохраняет высокий уровень организации. Следовательно, электрохимический метод позволяет синтезировать высокоорганизованные пленки полипиррола, которые невозможно получить электрополимеризацией мономера в растворе.

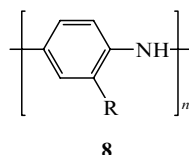
Тонкие нити полипиррола в матрице эйкозановой кислоты были получены с помощью электрохимической полимеризации.⁵² Пиррол и эйкозановая кислота наносились на поверхность субфазы, содержащей LiClO₄, а перенос на электрод из проводящего стекла был осуществлен при наложении напряжения 10 В между движущимся электродом и платиновым противозлектродом. Невысокая проводимость такой пленки (8·10⁻⁵ См·см⁻¹), по-видимому, объясняется низким содержанием полипиррола в матрице, так как большая часть мономерного пиррола растворяется в субфазе.

Каротиеноиды являются полиенами, поэтому могут рассматриваться в качестве олигомеров простейшего сопряженного полимера — полиацетилена. Каротиеноиды имеют большое значение в фотосинтезе. Фотоэлектрохимия ПЛБ каротиеноида (**7**), перенесенных на проводящее стекло, изучена в работе⁵³. По крайней мере в пяти слоях многослойных пленок



наблюдаемый фототок был пропорционален количеству слоев. Этот факт обусловлен эффективным переносом заряда, а возможно, и переносом энергии между слоями.

Нами изучены пленки, состоящие из одного слоя полианилина (**8**) толщиной 6 нм.⁵⁴



Было показано, что использование процесса ЛБ позволяет получать полимерные пленки с улучшенными электрохимическими характеристиками (рис. 7), сравнимыми с характеристиками пленок полианилина, синтезированных электрохимическим методом (высокое отношение тока пика окисления к току плато на ВА). Как и следует ожидать, для поверхностной электрохимической реакции ток пика был пропорционален скорости развертки потенциала. Анализ электронных спектров и ВА указывает на процесс обратимого окисления пленок (по-видимому, кислородом воздуха) на поверхности субфазы. Многослойные пленки полианилина имеют ВА с размытыми пиками,⁵⁵ подобные ВА, полученным нами⁵⁴ для отлитых пленок (см. рис. 7). Искажение ВА было отнесено за счет медленного переноса электрона. Однако известно, что электрохимическая реакция в полианилине очень быстрая,⁵⁶ поэтому мы полагаем, что наблюдаемые результаты объясняются затрудненной диффузией через многослойную пленку, а не медленной электрохимической кинетикой. Сообщалось также об использовании

[†]Примечательно, что процесс не происходил в водном электролите, видимо, из-за затрудненной диффузии через гидрофобную пленку.

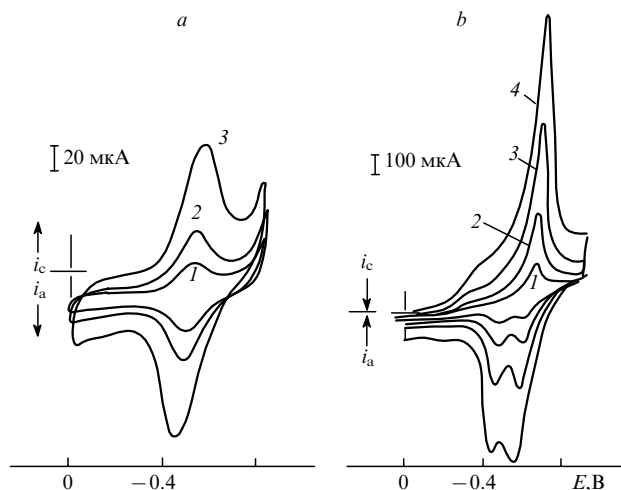


Рис. 10. Вольтамперограмма пленок **13a**, потенциалы отн. нас.к.э.⁶³ *a* — СО-пленка при 100 (1), 200 (2) и 500 (3) $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ в 0.1 М Ph_4NBF_4 –ДМФА, *b* — 6-слойная ПЛБ при 20 (1), 50 (2), 100 (3) и 200 (4) $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, электролит — 0.1 М водный BaCl_2 .

ционален скорости развертки. Даже полуширина катодного пика (70–120 мВ в зависимости от соединения) близка к теоретическому значению (90 мВ) для одноэлектронной поверхностной реакции. По данным ИК-спектроскопии, молекулы полиимида были наклонены под углом $\sim 15^\circ$ к поверхности электрода, но после циклирования потенциала этот угол увеличивался до $\sim 35^\circ$. Последнее значение близко к значению угла наклона для хаотически ориентированных напыленных пленок, что указывает на нарушение организации полиимидных пленок⁶³ вследствие электрохимического циклирования, в отличие от пленок **3** (см.¹⁴) и полипиррола **6** (см.⁴⁹). Удвоение пика окисления и большую разность потенциалов пиков окисления и восстановления можно объяснить термодинамической стабилизацией анион-радикала в пленке из-за образования димеров и стопок.⁶⁴ В соответствии с теорией, предложенной в работе³⁰, удвоение объясняется существенно отрицательной энергией взаимодействия. С учетом изложенного выше можно заключить, что ПЛБ **13a–d** могут обладать анизотропной проводимостью при восстановлении до смешанно-валентного состояния.

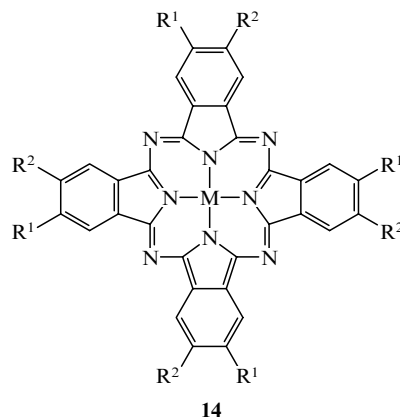
Пленки соединения **13a** были получены методом ЛБ, напылением и методом СО.⁶³ Катодный пик для напыленной пленки был шире, чем для ПЛБ и СО-пленки. Последние пленки не показали удвоения пиков на ВА, что предполагает более слабое взаимодействие между молекулами в этих пленках, чем в напыленной пленке.

Таким образом, метод ЛБ позволяет получать высококачественные электроды, модифицированные электропроводящими полимерами. Были получены проводящие пленки с высокой анизотропией электропроводности. Перспективным является применение электрохимической полимеризации во время переноса ПЛБ с поверхности субфазы на электрод. Многие сопряженные полимеры используются для получения электролюминесцентных диодов. Электрохимические электролюминесцентные ячейки могут обладать лучшими свойствами, чем обычные электролюминесцентные диоды. В последнее время ПЛБ сопряженных полимеров начали применяться для создания электролюминесцентных диодов. Для использования этих пленок в электрохимических люминесцентных ячейках необходимо знать их электрохимические свойства.

IV. Координационные соединения

1. Фталоцианины и родственные соединения

Фталоцианины (ФЦ) (общая формула **14**) обладают электрохромными свойствами. Метод ЛБ был использован в



качестве альтернативного методу полива способа получения электрохромных пленок. В работе⁶⁵ впервые отмечены электрохромные свойства для незамещенного монофталоцианина: были зарегистрированы ВА с широкими пиками и изменение цвета от зеленого к красному при окислении и зеленого к пурпурному при восстановлении. Детальное исследование, проведенное для пленок алкоксизамещенного бисфталоцианина лютеция, показало, что одноэлектронные процессы окисления и восстановления сопровождаются изменением цвета от зеленого к оранжевому и синему соответственно.⁶⁶ Вольтамперограмма с хорошо выраженными пиками наблюдалась для многослойной пленки. Электроактивность при окислении составляла только 30–50% от полной, зависимость тока пика от скорости развертки была промежуточной между линейной и степенной функцией с показателем 1/2. Явно выраженный диффузионный характер процесса окисления также отражался на форме ВА этого соединения. Разность потенциалов пиков окисления и восстановления сильно зависела от природы электролита. Все это свидетельствует, что электрохимический процесс, по крайней мере частично, контролировался диффузией противоионов через ПЛБ.

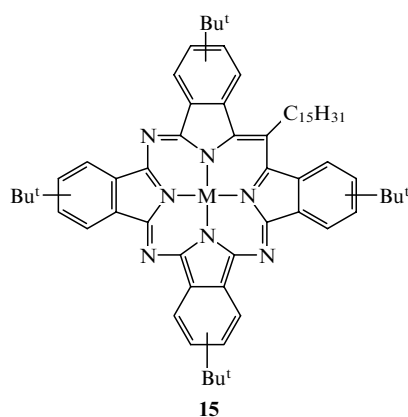
Электрохимия ПЛБ целого ряда других производных фталоцианина изучена в работах^{65–82}. Пленки YFCl_2 в смеси с эйкозановой кислотой имели хорошо выраженную ВА и линейную зависимость тока пика от скорости развертки.⁷⁵ В отличие от напыленных или отлитых пленок, ВА пленок ПЛБ были стабильны при циклировании. Три цвета (синий, зеленый и красный) можно было наблюдать в интервале изменения потенциала, равном 1 В. Пленки ЛБ RfCl_2 также показали лучше разрешенные и более стабильные ВА по сравнению с отлитыми пленками.⁷⁹ Для этих пленок можно было наблюдать четыре цвета, потеря поглощения в спектре после 10^5 электрохромных циклов составила только 35%.

В работе⁸¹ изучены электрохимические свойства пленок ЛБ монофталоцианинов меди и никеля, замещенных короткими разветвленными цепями. Три поверхностные электрохимические реакции (электроактивность порядка 30%) наблюдались в ацетонитриле; электрохромный эффект отмечен для пленки, состоящей из 51 слоя. Однако ВА таких пленок были нестабильными (особенно толстых пленок из-за десорбции материала с поверхности электрода при циклировании).

Для многослойных пленок⁸⁰ несимметричного тетрафенилзамещенного LuFCl_2 характерны два (или три) электрохимических перехода, сопровождающиеся изменением цвета

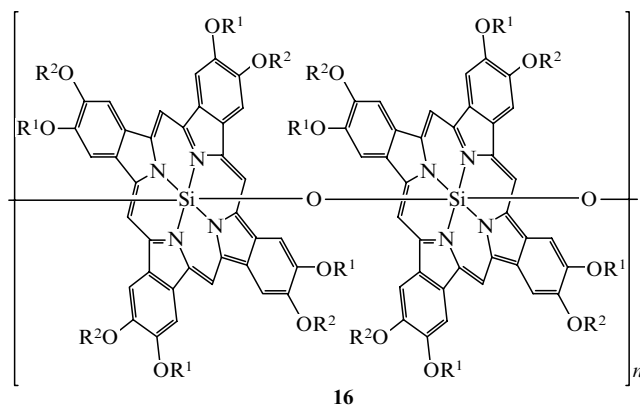
от синего к зеленому и от синего к красному. Спектральные пики ПЛБ были лучше разрешены и электрохромные изменения были более стабильны по сравнению с аналогичными характеристиками отлитых пленок.⁸⁰

Пленки ЛБ фталоцианинов, в которых не наблюдалась агрегация, впервые изучил Ливер с сотр.⁷⁸ Агрегацию предотвращали две длинные цепи, присоединенные к атомам Fe во фталоцианине железа. Бислой не показал электроактивности в водном электролите, поэтому было предположено,⁷⁸ что длинные цепи блокируют диффузию ионов через пленку. Наоборот, хорошо выраженная ВА наблюдалась для отливной пленки, в которой молекулы фталоцианина ориентированы хаотически, и это свидетельствует о высоком уровне организации в ПЛБ. Формирование ПЛБ других производных фталоцианина изучена в работе⁷⁷. Поверхностная



электрохимическая реакция (широкие пики на ВА) наблюдалась при низких скоростях развертки для ПЛБ из 10 слоев дифильного производного Фц (15).

Вегнер с сотр.⁷⁶ изучил электрохимические и спектроэлектрохимические свойства высокоорганизованных ПЛБ, так называемых «haiky-rod»-фталоцианинополисилоксанов (16).



$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CH}=\text{CH}_2$

Пленки были стабильны в водных и неводных электролитах; одноэлектронное окисление фталоцианинового кольца достигало 100 % при 1 В отн. Ag/AgCl.

Для некоторых ПЛБ фталоцианинов наблюдалась линейная зависимость тока пика от скорости развертки в степени 1/2 и форма пиков, характерная для диффузионно-контролируемого электрохимического процесса.^{72,74} В общем можно сказать, что электрохимические процессы в ПЛБ фталоцианинов обычно не затруднены и многослойные пленки могут быть окислены или восстановлены довольно легко. В ряде случаев электрохимические свойства ПЛБ по сравнению со свойствами отлитых или напыленных пленок были лучше.^{69,70,75} Поскольку размеры фталоцианиновой системы больше по сравнению с размерами алкильных

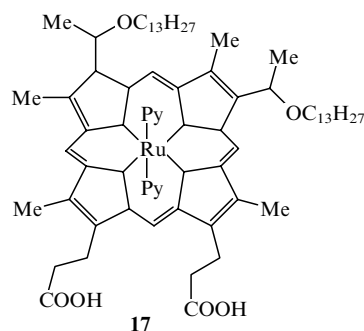
цепей, то даже в компактных ПЛБ остается достаточно свободного пространства, чтобы образовать каналы для движения ионов, что, видимо, и объясняет незатрудненные электрохимические свойства.

Электрохромные устройства на основе ПЛБ показали меньшее время срабатывания и большую стабильность при циклировании. Учитывая незатрудненность электрохимических процессов и возможность химического окисления для создания проводящих материалов (см. обзор¹⁰), электрохимические методы, видимо, можно применять при получении электропроводящих пленок фталоцианинов.

Производные порфирина имеют важное значение в таких биологических процессах, как фотосинтез.

Для предотвращения денатурации на поверхности электрода цитохром С был иммобилизован в ПЛБ фосфолипида.⁸³ Методом математического моделирования с использованием данных ВА и модели поверхностной реакции оценена константа скорости первого порядка, составившая 2 с^{-1} . Возможно, что столь малое значение обусловлено большим расстоянием реакционного центра от поверхности электрода, либо неоптимальной ориентацией молекулы цитохрома С.

В работе⁸⁴ изучена ВА пленок ЛБ гематопорфирина рутения (17).



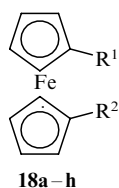
Лавирон⁸⁵ разработал теоретическую модель поверхностной реакции для многослойных электродов. Дайфуку с сотр.⁸⁶ развил эту модель для монослоя. Авторы работы⁸⁴ предложили модель для Z-типа многослойных ПЛБ (электроактивная сторона молекул в структуре ЛБ ориентирована к поверхности электрода). Пленки были перенесены при площади молекулы 0.83 нм^2 (в твердой конденсированной области изотермы). Разность потенциалов пиков на ВА составляла 90 мВ даже при медленных скоростях развертки. Предположено, что эта разность обусловлена реориентацией порфиринового кольца во время электрохимического циклирования.⁸⁴ Коэффициенты переноса 0.32 для анодной 0.42 и для катодной реакций были получены из линейной зависимости потенциала пика от логарифма скорости развертки (скорость развертки $> 10 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, необратимая реакция). Константы скорости первого порядка катодной и анодной реакций составили соответственно 51.1 и 21.1 с^{-1} . Значительное расхождение между экспериментальной и смоделированной ВА для катодной реакции указывает на отклонение этой реакции от модели Дайфуку. Двух- и трехслойные пленки Z-типа были полностью электроактивны. С увеличением скорости развертки потенциала увеличивались разность потенциалов и полуширины пиков. Заряд, «потребляемый» в процессе циклирования, был постоянным при относительно невысоких скоростях развертки, но уменьшался при высоких скоростях. Следовательно, не все порфириновые кольца остаются электроактивными. Авторы⁸⁴ сравнив экспериментальные и расчетные ВА, нашли константы скорости псевдопервого порядка процесса межслойного переноса электрона на аноде и катоде — 256 и 128 с^{-1} соответственно, а также коэффициенты диффузии электронов — $1.6 \cdot 10^{-11}$ и $0.8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Расхождение экспериментальных и теоре-

тических данных наблюдалось для скоростей развертки выше $12.8 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, что, вероятно, объясняется медленным транспортом противоионов. С нашей точки зрения, даже при низких скоростях развертки ВА имеют частично диффузионную форму.

Таким образом, ПЛБ порфиринов являются хорошей системой для развития теории поверхностной электрохимической реакции.

2. Производные ферроцена

Билевич и Мажда⁸⁷ инкорпорировали BuFc (**18c**) в пассивирующий монослой $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ на золотом электроде и показали, что молекулы ферроцена (Fc) в матрице были полностью электроактивны.



- 18a:** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CONHC}_{18}\text{H}_{37}$;
18b: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CONHC}_{18}\text{H}_{37}$;
18c: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Bu}$;
18d: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{NMe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$;
18e: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{COOH}$;
18f: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COFc}$ ($\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$);
18g: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{TTF}$;
18h: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{TTF}$.

Для дифильного производного **18b** (11-слойная компактная пленка, площадь молекулы 0.26 нм^2) наблюдалась четкая ВА с большой разностью потенциалов пиков (0.4 В), обусловленной значительными потерями тока на сопротивление.⁸⁸

Для производного **18d** было показано, что давление переноса пленок (и соответственно плотность упаковки) не оказывает существенного влияния на их электрохимические свойства.⁸⁹ Вольтамперограмма соответствовала ВА модели поверхностной электрохимической реакции с небольшой разностью потенциалов пиков ($20-30 \text{ мВ}$) и линейной зависимостью тока пика от скорости развертки. Неполная электроактивность ($55-80\%$) была объяснена частичным растворением монослоя, неполным контактом активных центров с поверхностью электрода, изменением ориентации пленки в растворе электролита, затрудненным транспортом ионов через гидрофобную пленку, большой ошибкой в вычислении электроактивности по ВА из-за высокого фонового тока. Наиболее высокой электроактивностью (80%) характеризуются пленки, перенесенные при поверхностном давлении $22 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (площадь молекулы 0.37 нм^2). Пик окисления на ВА пленок ЛБ был сдвинут в анодную область на 0.14 В по сравнению с пиком аналогичного растворимого в воде производного Fc. Это объясняется более сильной адсорбцией Fc по сравнению с соответствующим катионом, а поверхностная волна на ВА может рассматриваться как адсорбционная пост-волна. На вольтамперограмме СО-монослоя того же вещества наблюдались значительно более узкие пики (рис. 11). В соответствии с теорией, предложенной в работе⁹⁰, широкие пики на ВА пленок ЛБ могут быть обусловлены отталкивающими межмолекулярными взаимодействиями.

Экспериментально найденные предельные значения площади молекулы для различных производных ферроцена находятся в интервале $0.2-0.55 \text{ нм}^2$ (см.⁹¹). При молекулярном моделировании обычно получается значение площади сечения Fc $\sim 0.5 \text{ нм}^2$ (см.^{12,91}). Это значение должно определять предельную площадь молекулы для истинного монослоя. В случае регистрации низких значений площади

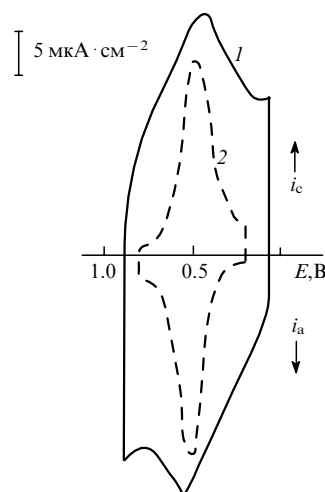
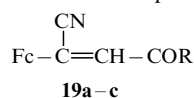


Рис. 11. Вольтамперограммы монослоев **18d** в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, потенциалы отн. нас.к.э.⁸⁹
 1 — монослой ЛБ на Au, 2 — СО-монослой на Pt/I-электроде.

молекулы ($0.2-0.3 \text{ нм}^2$), как правило, предполагается образование ступенчатой структуры.¹²

В работе⁹² исследованы циановинилпроизводные ферроцена (**19**), для которых наблюдался переход во времени от ступенчатого слоя к истинному монослою, что также можно установить электрохимическими методами.



$\text{R} = \text{NHC}_{16}\text{H}_{33}$ (**a**), $\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$ (**b**), О-холестерил (**c**).

Рис. 12 иллюстрирует изменение изотермы поверхностное давление–площадь молекулы со временем (τ), в течение которого ленгмюровский слой находился в несжатом состоянии. При малом времени наблюдаются две области сжатия, причем вторая область соответствует образованию ступенчатого слоя (предельная площадь молекулы $\sim 0.28 \text{ нм}^2$). Со временем образуется истинный монослой с предельной площадью молекулы более 0.4 нм^2 . Вольтамперограммы пленок, перенесенных при различных τ , точно отражают изменения в строении плавающего слоя, что выражается в

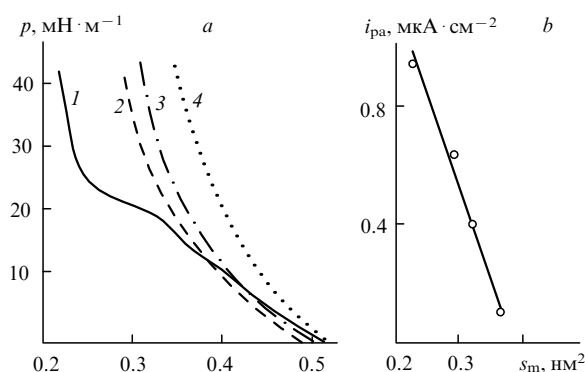


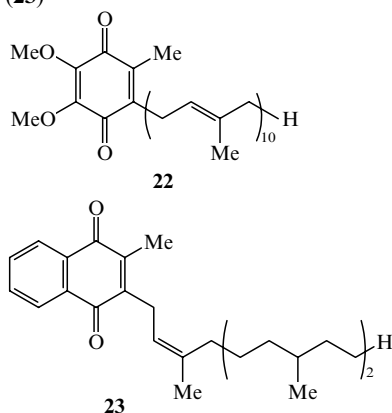
Рис. 12. Изменение изотермы поверхностное давление–молекулярная площадь со временем для соединения **19a** на поверхности субфазы до сжатия (**a**) и зависимость пика тока на ВА монослоев, перенесенных на проводящее стекло при различном времени до сжатия монослоя, от молекулярной площади при давлении переноса ($35 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) (**b**).⁹²
 τ , мин: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 35, 4 — 120.

от скорости развертки.⁹⁸ Такие «идеальные» параметры, видимо, можно объяснить большой площадью молекулы (0.5 nm^2). Доля электроактивных молекул уменьшалась с увеличением давления переноса пленок на электрод.⁹⁹ Так, при поверхностном давлении, при котором площадь молекулы составляет 0.60 nm^2 , только 50% молекул в монослое были электроактивными. Поверхностная концентрация электроактивных молекул была постоянной и соответствовала предельной площади молекулы, полученной из изотермы поверхностное давление – площадь молекулы. Эксперимент показал, что монослой вследствие отталкивающих взаимодействий между молекулами после погружения пленки в раствор электролита самопроизвольно расширился до достижения предельной площади молекулы. Электрод из проводящего стекла, наполовину покрытый монослоем **21c**, погружали в раствор электролита, затем высушивали, опускали опять в раствор электролита, но другой стороной, которая не была покрыта ПЛБ. При снятии ВА наблюдался отклик, характерный для комплекса рутения. Только первый внутренний слой был электроактивен в 2- и 3-слойных пленках типа Y. Однако для ПЛБ типа Z, полученных при горизонтальном переносе, ток пика на ВА увеличивался с увеличением количества слоев.⁹⁹

Таким образом, ПЛБ металлокомплексов являются удобными объектами для экспериментального изучения влияния условий переноса пленок на их электрохимические свойства и для развития теории поверхностной электрохимической реакции.

V. Прочие материалы

Дифильные производные хинонов коэнзим Q (**22**) и витамин K₁ (**23**)



были инкорпорированы в низкой концентрации в смешанный монослой $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$.^{87, 100, 101} Вследствие полной электроактивности (почти идеальная поверхностная волна на ВА) и низкой емкости (из-за плотной упаковки $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$) можно регистрировать низкие концентрации хинона в монослое. При поверхностной концентрации **22** ниже $10^{-15} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}$ можно зарегистрировать электрохимическую реакцию единичных молекул.¹⁰¹ Такие монослои ведут себя как ансамбли индивидуальных микроэлектродов диаметром $\sim 1 \text{ нм}$. Была получена эффективная гетерогенная константа скорости, равная $80 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, для электрохимической реакции $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ в растворе. Аналогичные высокие константы скорости наблюдались только для нанодов (ультрамикроэлектродов с размерами порядка нанометра),¹⁰² это свидетельствует о том, что индивидуальные молекулы убихинона в монослое ведут себя как наноды.

Восстановление $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ убихиноном и туннелирование электронов через пленку убихинона были исключены. В качестве наиболее вероятного механизма был предложен следующий: свободная конформация изопреновой цепи в убихиноне создает канал в ПЛБ, по которому возможен

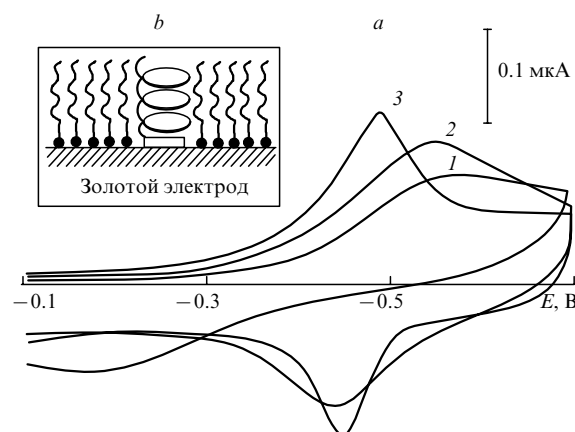


Рис. 14. Вольтамперограмма убихинона **22**, иммобилизованного (1.5 мол. %) в монослой $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ на поверхности Au (a), и схематическое строение монослоя (b).¹⁰¹ Потенциалы отн. нас.к.э.: 1 — 0.4 M Bu_4NOH ; 2 — 0.4 M $\text{Bu}_4\text{NOH} + 0.02 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$; 3 — 0.4 M $\text{Bu}_4\text{NOH} + 1 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$; $\nu = 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

прямой подход деполаризатора к поверхности электрода. Эту гипотезу подтверждает также зависимость электроактивности убихинона от размеров катиона (рис. 14). Очевидно, что электроактивность сильно затруднена для достаточно больших катионов, таких как тетрабутиламмоний.

Кинетические параметры (константа скорости первого порядка 80 с^{-1})¹⁰⁰ были получены по теории Лавирона¹⁰³ и модифицированной теории Дайфуку и др.⁸⁶ Коэнзим Q был перенесен на золотой электрод методом ЛБ.¹⁰⁴ Этот электрод «показал» обратимую двухэлектронную поверхностную реакцию в 0.1 M NaOH (кинетика замедлялась при понижении pH). Примечательна 100%-ная электроактивность монослоя и полная симметрия ВА.

Для чистого нитроксильного радикала (**24**)¹⁰⁵ и монослоя, сильно разбавленного эйкозановой кислотой, ВА определенно демонстрирует так называемый «break-in»-эффект, когда электроактивность при циклировании увеличивается, достигая максимума (рис. 15).

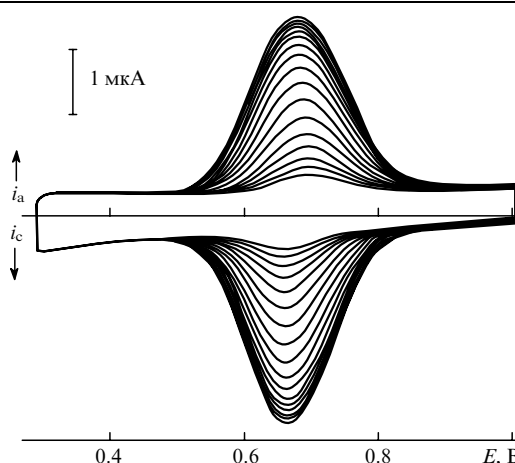
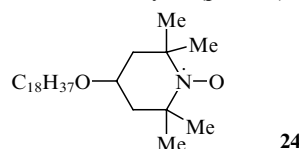
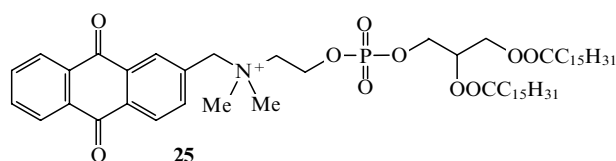


Рис. 15. Вольтамперограмма монослоя **24** с эйкозановой кислотой (1:2) в 0.18 M H_2SO_4 .¹⁰⁵ Потенциалы отн. нас.к.э., $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

В обоих случаях пик тока был пропорционален скорости развертки, однако разность потенциалов пиков на ВА была довольно высокая (100 мВ) и полуширина пика больше теоретически ожидаемой (90 мВ). Для монослоев чистого материала характерны менее симметричные ВА с двумя пиками при окислении. Это может быть объяснено взаимодействием между электроактивными центрами. Труднее поддается интерпретации зависимость «break-in»-эффекта от концентрации фонового электролита, а именно, чем выше концентрация электролита, тем больше циклов необходимо, чтобы достичь максимума электроактивности. Авторы работы¹⁰⁵ трактуют это явление как эффект высаливания на поверхности раздела водного раствора и гидрофобного монослоя.

В работе¹⁰⁶ изучено влияние поверхностного давления при переносе пленок фосфолипид, присоединенного к электроактивному антрахинону (**25**), а также состава монослоя, природы фонового электролита и количества слоев.



Вольтамперограмма поверхностной волны наблюдалась для монослоев, перенесенных при давлениях, соответствующих жидкой области изотермы, лучшая форма ВА была для смеси 1:1 с дипальмитоилфосфотидилхолином (рис. 16,а). Пленки были полностью электроактивными, но полуширины пиков выше (80 и 120 мВ), чем для двухэлектронной поверхностной реакции (45 мВ). Пленки, перенесенные в твердой конденсированной области изотермы, окислялись

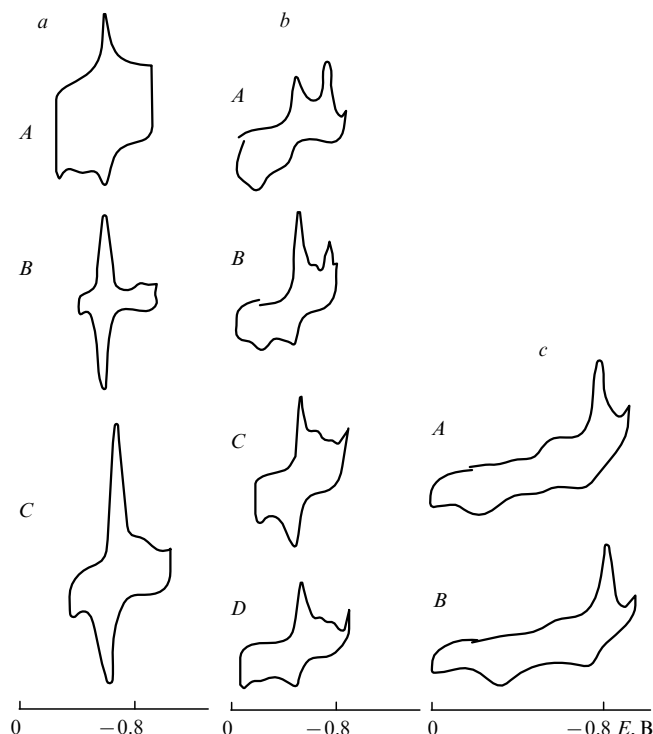
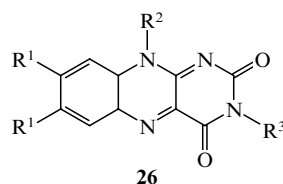


Рис. 16. Вольтамперограммы монослоя **25**.¹⁰⁶

Потенциалы отн. нас.к.э.; а — 0.2 М NaClO₄, 50 мВ · с⁻¹, перенос при 25 мН · м⁻¹, мольная доля **25** в монослое 0.1 (А), 0.5 (В), 1.0 (С); б — 0.2 М KCl, $\nu = 200$ мВ · с⁻¹, перенос при 40 мН · м⁻¹ (А), 31 мН · м⁻¹ (В), 25 мН · м⁻¹ (С); 15 мН · м⁻¹ (D); в — 0.2 М KCl, 200 мВ · с⁻¹, перенос при 25 мН · м⁻¹: А — три слоя Y-типа, В — монослой **25**, покрытый двумя неэлектроактивными слоями.

не полностью, и на их ВА присутствовал пост-пик после основного пика восстановления. Этот эффект усиливался в растворе KCl (рис. 16,б). Только внутренний монослой был электроактивен в трехслойной пленке типа Y, независимо от того, были ли все три слоя составлены из электроактивных или два последних слоя состояли из неэлектроактивных молекул. Это означает, что два верхних слоя предотвращали перенос заряда к внутреннему слою (рис. 16,с). Такие результаты свидетельствуют о затрудненной диффузии ионов через ПЛБ. Самоорганизованные пленки той же дифильной молекулы **25** (электролит — водный раствор KCl) имели низкую разность потенциалов пиков на ВА.¹⁰⁷ Однако при циклировании происходило удвоение пиков.

Флавин — типичный представитель простетических групп протеинов, удобный объект для изучения переноса электрона. Уеяма с сотр.¹⁰⁸ исследовал поведение монослоя флавина (**26а**) на золотом электроде.

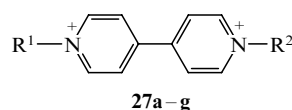


26a: R¹ = Me, R² = R³ = C₉H₁₉;

26b: R¹ = CH₂SCH₂CO₂H, R² = R³ = C₉H₁₉.

Монослой был перенесен в твердом конденсированном состоянии (площадь молекулы 0.47 нм²). Полуширины пиков на ВА были значительно больше теоретического значения, и форма ВА явно соответствовала диффузионному процессу. Зависимость тока пика от скорости развертки также отражала скорее диффузионный процесс, чем поверхностную реакцию. Таким образом, оценка константы скорости первого порядка по модели поверхностной реакции (~ 1.5 с⁻¹)⁸⁶ не является достаточно корректной. Кроме того, электроактивность пленок не была полной даже при низких скоростях развертки. Электрохимические свойства монослоя другого флавина **26b** были улучшены, возможно, из-за большей площади молекулы и соответственно менее затрудненной диффузии ионов.¹⁰⁹

Ли и Бард¹¹⁰ изучили дифильный виологен (**27b**) в форме ПЛБ и СО-монослоя.



27a: R¹ = Et, R² = CH₂CH₂CON(C₁₈H₃₇)₂;

27b: R¹ = Me, R² = C₁₆H₃₃;

27c: R¹ = Et, R² = C₅H₁₀OPhNNPhOC₁₂H₂₅;

27d: R¹ = Me, R² = C₂₂H₄₅;

27e: R¹ = R² = C₁₆H₃₃;

27f: R¹ = R² = C₁₈H₃₇;

27g: R¹ = R² = C₂₂H₄₅.

Монослой с площадью молекулы 0.40 нм² был полностью электроактивен; на ВА наблюдались две пары пиков (рис. 17), что согласуется с теорией в случае существенно отрицательной энергии межмолекулярного взаимодействия.³⁰ Наоборот, менее упорядоченная СО-пленка, которая была не так плотно упакована, как ПЛБ, имела только одну пару пиков на ВА. Раздвоение пика можно интерпретировать сильным спариванием между дикатионом и катион-радикалом с образованием смешанно-валентного состояния, которое восстанавливается при другом потенциале. Аналогично объясняется наличие предпиков для ПЛБ производного **1c** (поскольку такие соединения склонны к сильным межмолекулярным взаимодействиям в смешанно-валент-

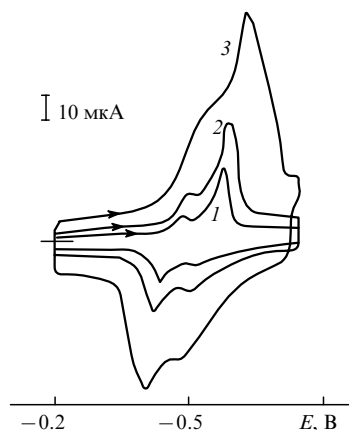


Рис. 17. Вольтамперограмма монослоя **27b** на проводящем стекле в 0.2 M NaClO₄.¹¹⁰ Потенциалы отн. нас.к.э., в, мВ·с⁻¹: 100 (1), 200 (2) и 500 (3).

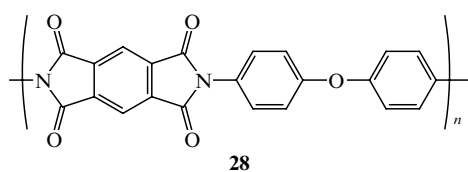
ном состоянии),²² в пленках **2a**,²⁹ а также в случае олигоимидов **13**.^{63, 64}

В работе¹¹¹ изучен другой дифильный виологен **27d**, образующий компактные пленки (площадь молекулы ~0.2 нм²) со стабильными электрохимическими свойствами. Хорошо разрешенное удвоение пика первого восстановления было получено для монослоя этого соединения.¹¹⁰ Однако при существенном разбавлении виологена неэлектроактивным компонентом — эйкозановой кислотой — удвоение пика исчезало, что свидетельствует об отсутствии взаимодействий между молекулами виологена.

Для сравнения были изучены также ВА симметричных дифильных производных виологена **27e, f, g**.¹¹² Удвоения пиков не наблюдалось. Судя по большой площади молекулы, измерениям угла смачивания и электрохимическим свойствам этих соединений в растворе, ПЛБ не были плотно упакованы.¹¹² Таким образом, отсутствие удвоения пиков можно объяснить неплотной упаковкой, а следовательно, меньшей вероятностью межмолекулярных взаимодействий. На всех ВА^{110–112} потенциал восстановления ПЛБ был сдвинут в анодную область по сравнению с потенциалами аналогичных соединений в растворе, что было объяснено стабилизацией катион-радикала (в отличие от дикатиона) из-за более гидрофобного окружения в ПЛБ. Возможно, этот эффект подобен эффекту, наблюдавшемуся для СО-пленок Fc-замещенных тиолов на золоте.¹¹³

Раздвоение пика восстановления в случае несимметричного виологена **27b** обусловлено природой электролита.¹¹⁴ В случае СО-пленок с объемными анионами раздвоение пика наблюдалось только на ВА пленок ЛБ.

Фуджихира с сотр.¹¹⁵ изучил ПЛБ полиимидов (**28**), полученных переносом дифильного промежуточного полимера с последующим его превращением в полиимиды **28** в результате химических реакций.



Наблюдалась неосложненная электрохимическая реакция (две стадии восстановления), в которой пленки проявили электроактивность, пропорциональную количеству слоев, по крайней мере до 30. К сожалению, пленки теряли электроактивность во время циклирования.

Электрохимические методы были использованы для подтверждения наличия метиленового голубого (краситель, растворимый в воде), перенесенного на электрод методом ЛБ в смеси с фосфолипидом.¹¹⁶

Следует отметить также исследование фотосенсибилизированной инъекции электронов в ксантовых красителях, инкорпорированных в пленки арахидата кадмия.¹¹⁷ Изучены зависимости тока от потенциала без освещения и при освещении светом различных длин волн (фототоковая спектроскопия). Аналогичные исследования были проведены для ПЛБ галобактериального фиолетового.¹¹⁸ Показано, что эффективный фототок сильно зависел от pH и потенциала. Это свойство может быть использовано при создании датчиков освещения. Фотохимия ксантовых красителей, инкорпорированных в ПЛБ и нанесенных на кристалл антрацена, изучена в работе¹¹⁹.

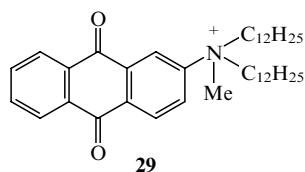
Обсуждению электрохимических свойств бактериальных фотосинтетических мембран посвящена статья¹²⁰.

Рассмотренные в этом разделе пленки являются интересными объектами для изучения поверхностной электрохимической реакции, влияния условий процесса ЛБ на электрохимические свойства полученных электродов, а также для моделирования свойств биологических мембран.

VI. Гетерослон

Авторы исследований^{121–123} полагали, что положительно заряженный виологен **27c** образует бислои с отрицательно заряженным поли(этилен-1-сульфатом) или другими полиэлектролитами. Зависимость электроактивности таких пленок с увеличением числа бислоев возрастала, но не линейно. Это указывает на кинетическое затруднение процесса с увеличением толщины пленки.¹²¹ Для пленок толще пяти бислоев ток пика на ВА был пропорционален скорости развертки в степени 1/2. Такая зависимость указывает на диффузионный контроль.^{121, 122} Более высокое по сравнению с последующими циклами перенапряжение было необходимо в первом цикле восстановления, стабильная ВА наблюдалась только после нескольких циклов.¹²¹ Методом микрогравиметрии *in situ* на кварце подтвержден транспорт противоионов в пленке и изменение морфологии во время электрохимического процесса.¹²¹ Потенциал восстановления **27c** сильно зависел от структуры аниона полиэлектролита: чем меньше была площадь молекулы комплекса при низком поверхностном давлении, тем ниже был потенциал восстановления.¹²² Таким образом, более высокое перенапряжение было необходимо для более компактных пленок. Для пленок с полиакриловой кислотой¹²³ потенциал восстановления зависел от pH водной субфазы во время переноса пленок и pH электролита.

Фуджихира и Араки^{124, 125} изучили различные структуры, состоящие из слоев производного антрахинона (**29**), виологена **27a** и ферроцена **18a**.



Структуры состояли из неактивных слоев эйкозановой кислоты и активных смешанных слоев (электроактивное соединение + эйкозановая кислота). Различные структуры, содержащие антрахинон, были электроактивны. Переносчиком электронов через неактивные слои эйкозановой кислоты мог быть либо электроактивный антрахинон, продиффундировавший в слои эйкозановой кислоты (что кажется маловероятным в случае многослойной пленки эйкозановой кислоты), либо примесь кислорода.¹²⁵ Оценка константы

скорости первого порядка с использованием модели поверхностной реакции по разности потенциалов пиков на ВА показала, что константа уменьшается с увеличением числа слоев неактивной эйкозановой кислоты. На основе анализа ВА, приведенной в работе¹²⁵, создается впечатление, что электроактивность структур по крайней мере на один порядок ниже, чем можно было бы ожидать, учитывая общее количество электроактивного антрахинона. В некоторых случаях ток пика был не больше тока разряда фонового электролита.¹²⁵

При восстановлении виологена до нейтрального состояния наблюдалось постепенное уменьшение тока пика вплоть до его полного исчезновения. Это указывает на то, что виологен в нейтральной форме образует компактную гидрофобную пленку и электрохимическая реакция невозможна из-за затрудненной диффузии ионов. Для **18a** пики окисления Fc вообще не были зарегистрированы по причинам, аналогичным для производного виологена, поскольку Fc изначально находится в нейтральной форме. Фаччи¹² также наблюдал блокирование переноса электрона для монослоя Fc, отделенного от поверхности электрода одним слоем стеарата кадмия. На ВА более сложной структуры **29**/эйкозановая кислота/**27a** имелись пики, соответствующие восстановлению антрахинона и первому восстановлению виологена.¹²⁵ Однако если потенциал волны второго восстановления виологена «держали» при -1.5 В, то образующаяся внешняя компактная пленка нейтрального виологена блокировала электрохимическую реакцию внутреннего слоя антрахинона. Электроактивность можно было восстановить, по крайней мере частично, окислением пленки при 0 В в течение 5 мин.¹²⁵

Уеяма с сотр.¹⁰⁸ изучил гетероструктуры, состоящие из мультислоев дифильного флавина **26a** и порфирина рубидия **17**. Теоретическая модель, ранее развитая для идентичных мультислоев,¹²⁶ была расширена для гетерослоев.¹⁰⁸ На рис. 18 представлены ВА для флавина, порфирина рутения и гетерослоя. Они согласуются с теоретически рассчитанной ВА в следующем.

1. В первом цикле потенциалы анодных пиков для флавина и порфирина рутения аналогичны, пики флавина не наблюдаются.

2. В первом цикле ток анодного пика выше, чем в последующих, и заряд в первом цикле соответствует суммарному окислению порфирина и флавина.

3. Заряд во втором цикле соответствует окислению только порфирина.

Теоретически такое соответствие возможно, когда перенос электрона в одном направлении от восстановленного флавина к окисленному порфиру происходит значительно быстрее, чем в противоположном направлении. Сравним

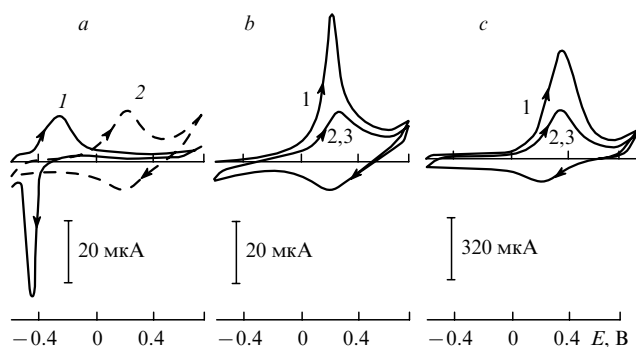
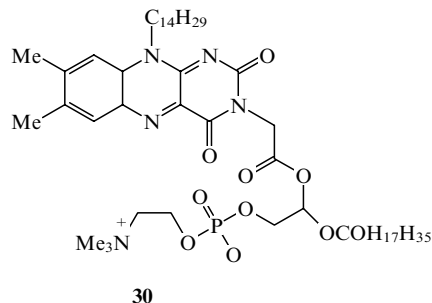


Рис. 18. Вольтамперограммы слоев **17**, **26a** (a) и гетерослоя Z-типа (3 слоя **17** + 1 слой **26a**) (b, c) в 0.1 М NaClO₄.¹⁰⁸ Потенциалы отн. Ag/AgCl, a — $v = 0.05$ В · с⁻¹, 1 — **26a**; 2 — **17**; b — $v = 0.05$ В · с⁻¹; c — $v = 0.8$ В · с⁻¹; на рис. b, c числа у кривых — номера циклов.

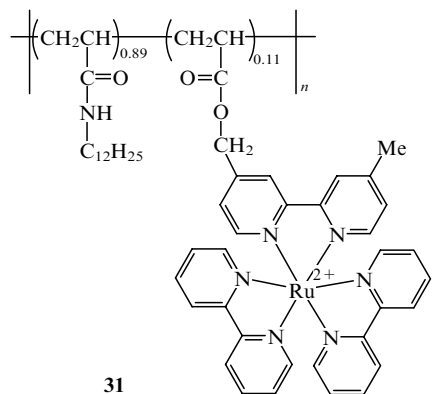
модельные и экспериментальные ВА, получили коэффициенты диффузионного переноса электрона, составляющие $1.9 \cdot 10^{-12}$ см² · с⁻¹ для предпочтительного направления и $1.5 \cdot 10^{-14}$ см² · с⁻¹ для противоположного направления (константы скорости псевдопервого порядка соответственно равны 64 и ≤ 0.25 с⁻¹).

Аналогичные процессы наблюдались для бислой флаво-липид (**30**)–цитохром C.¹²⁷



Перенос электрона был намного быстрее от флаволипида к цитохрому.

На рис. 19 представлены ВА для гетероструктуры, образованной ПЛБ, состоящей из трех слоев полимера,⁹⁴ содержащего рутениевый комплекс (**31**) с потенциалом окисления ~ 1 В отн. нас.к.э. и двух слоев Fc-содержащего полимера **20b** с потенциалом окисления ~ 0.35 В отн. нас.к.э.



В первом цикле ВА не наблюдается пика окисления Fc при 0.35 В, так как Fc не может быть окислен через восстановленный слой полимера комплекса **31**, окисление Fc начинается только при 0.8 В и проявляется в виде резкого

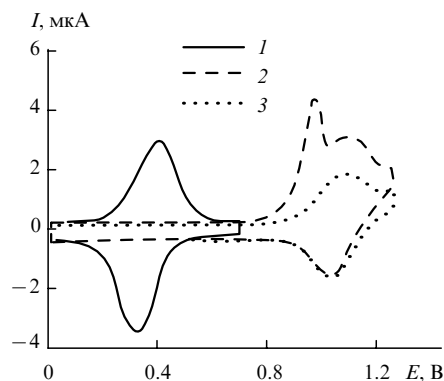
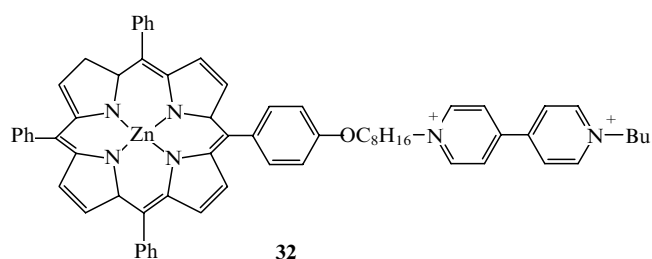


Рис. 19. Вольтамперограммы для ПЛБ полимеров на проводящем стекле в 1 М NaClO₄.⁹⁴ Потенциалы отн. нас.к.э., $v = 10$ мВ · с⁻¹; 1 — 3 слоя полимера **20b**; 2 — 3 слоя полимера **20b** + 2 слоя полимера **31**, первый цикл; 3 — то же, второй цикл.

каталитического пика на основной волне окисления Ru(II). При повторном циклировании наблюдаются только пики окислительно-восстановительной пары Ru(II)/Ru(III), так как катион Fc не может быть восстановлен, и заряд во внешних слоях пленки сохраняется.

Авторами работы¹²⁸ было предложено осуществить направленный перенос электрона, расположив редокс-активные единицы вдоль полимерной цепи в направлении градиента их потенциалов. Это предложение было частично реализовано^{129, 130} с использованием двух по-разному замещенных бензохинонов и дипиридила, иммобилизованных на поверхности золота методом СО. Мы попытались осуществить эту идею методом ЛБ, используя многоцентровые редокс-молекулы **18f–h**.⁹¹ Редокс-структуры были построены из различных смесей **18f–h** и жирных кислот. Прямых доказательств направленного переноса электрона, как в описанных выше гетероструктурах, получить не удалось, однако ВА значительно отличались от ВА хаотически организованных отлитых пленок, что свидетельствует об определенной организации в смешанных ПЛБ. На рис. 20 представлены ВА для ПЛБ и отлитой пленки соединения **18g**. Примечательно, что только один пик появляется в ПЛБ смеси **18g** и жирной кислоты. В связи с этим была предложена ориентация молекул **18g** в пленке с Fc, находящимся ближе к поверхности электрода.⁹¹ Соединение **18f** содержит два эквивалентных редокс-центра Fc. Экспериментальное наблюдение двух пиков на ВА пленок ЛБ соединения **18f**, смешанного с жирными кислотами, дает основание предположить ориентацию молекул **18f** в структуре ЛБ, где два Fc-центра находятся на разном расстоянии от поверхности электрода и соответственно в различном окружении.⁹¹ Раздвоение пиков за счет межмолекулярного взаимодействия³⁰ было отклонено, так как сильное разбавление ПЛБ жирной кислотой не привело к исчезновению двойных пиков.

В работе¹³¹ изучена дифильная донорно-акцепторная диада другого типа (**32**).



Такие диады, содержащие порфирин, используют для моделирования переноса электрона в биологических системах. Показано, что внешнее магнитное поле, независимо от направления, увеличивает анодный фототок для монослоя при 0 В отн. Ag/AgCl, а перенос электрона с порфирина на электрод происходит через виологен как медиатор.¹³¹

Возможность переноса электрона на расстояние изучалась на различных бислоях, содержащих дифильную молекулу **18d**.¹²

Использовались пленки стеарата кадмия, менее дефектные, чем пленки в работах^{124, 125}. Если только один монослой стеарата кадмия располагался между поверхностью электрода и электроактивным монослоем соединения **18d**, то перенос электрона был полностью блокирован (расстояние 2.5 нм от поверхности электрода). Когда электроактивная часть первого слоя бислоя смеси **18d** и стеарата кадмия была ориентирована от поверхности электрода и находилась по соседству с электроактивными «головами» второго слоя, электроактивность наблюдалась, но была не выше 10%, при этом появлялся дополнительный пик восстановления. Если второй слой в такой структуре содержал только стеарат кадмия, электроактивность увеличивалась до 60%, что свидетельствует об электроактивности только внутреннего слоя. Однако в этом случае и катодный, и анодный пики были раздвоены. Расширение и удвоение пиков объяснено сильными отталкивающими взаимодействиями в соответствии с теоретическими представлениями, развитыми в работе³⁰. Другим возможным объяснением может быть разное окружение Fc-групп или разное расстояние от поверхности электрода до этих групп.

В более поздних работах^{132, 133} удалось исследовать перенос электрона на меньшие расстояния. В качестве слоя, который определяет расстояние для переноса электрона, был использован СО-слой алкилтиола на золоте. Такой разделительный слой, как правило, содержит меньше дефектов, чем ПЛБ, и в этом его преимущество. В работах^{134, 135} была исследована электрохимия таких СО-пленок с электроактивными концевыми группами (в этом случае перенос электрона может осуществляться также через алкильную цепь). Если ПЛБ дифильного производного **18e** нанесена на разделительный СО-слой, возможно только туннелирование электрона.¹³³ Предварительное исследование с монослоем децил-тиола показало,¹³² что электрохимические свойства **18e** зависят от состава субфазы (которая в дальнейшем используется также в качестве электролита для регистрации ВА) и условий переноса пленок. Два пика (0.22 и 0.4 В отн.

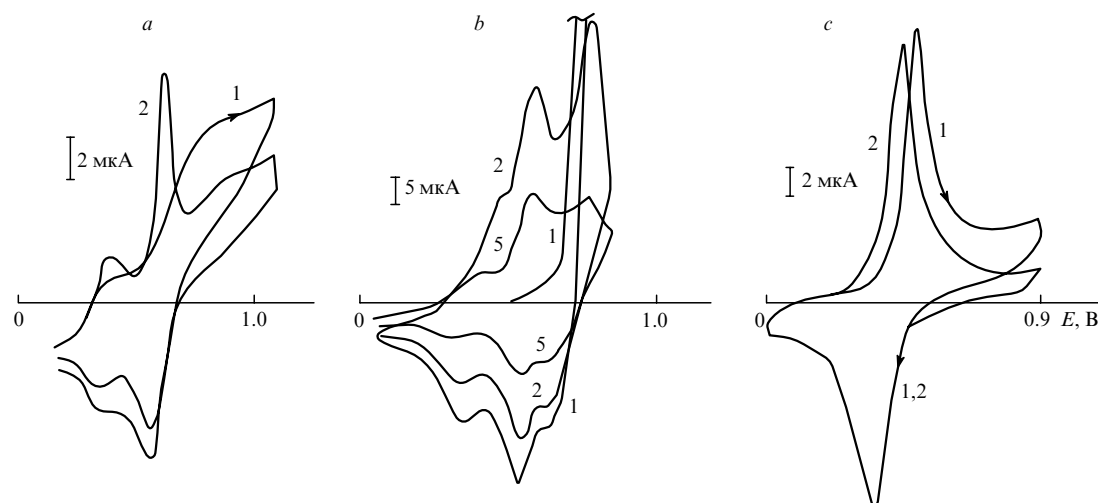


Рис. 20. Вольтамперограммы для ПЛБ и отлитой пленки **18g** в 0.1 М HClO₄, $v = 200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.⁹¹

Потенциалы отн. Ag/AgCl; a — отлитая пленка, b — ПЛБ чистого **18g**, c — ПЛБ в смеси с 20 мол. % трикозановой кислоты, числа у кривых — номера циклов.

нас.к.э.) наблюдались для чистого **18e** на субфазе 0.1 моль·л⁻¹ NaClO₄. Диффузия **18e** через дефекты в слое тиола была исключена, так как последний полностью блокировал электрохимическую реакцию ферроцианида в растворе. Было предположено,¹³² что из-за структурной неоднородности молекулы **18e** образование высокоорганизованных слоев невозможно и первый пик на ВА связан с дефектами в структуре, к которым возможен свободный транспорт ионов. Пик при 0.4 В связан с затрудненным транспортом ионов к Fc, находящемуся в гидрофобном окружении. Это соответствует наблюдениям авторов работы¹¹³, согласно которым с увеличением гидрофобности окружения увеличивается потенциал окисления Fc. Теоретический подход Уайта и Смита¹³⁶ также может объяснить увеличение потенциала окисления. Если **18e** был сильно разбавлен жирной кислотой, электрохимический отклик Fc вообще не наблюдался.

На основе изотерм поверхностное давление – молекулярная площадь и данных эллипсометрии было предположено, что в последнем случае образуется плотная структура типа бислоя, в которой «хвосты» жирной кислоты расположены поверх «Fc-головок» между алкильными цепями **18e**. Такое плотное гидрофобное окружение вокруг Fc полностью блокирует ионный транспорт и соответственно электрохимическую реакцию Fc. В то же время показано,¹³² что на субфазе HClO₄ соединение **18e** не образует истинных смесей с жирной кислотой, поэтому пленки не плотные и можно наблюдать электрохимическую реакцию. Но даже на этой субфазе, чтобы получить полную электроактивность, необходимо переносить пленки в расширенном состоянии (площадь молекулы 3 нм² или даже больше при использовании горизонтального переноса). Кроме того, если монослой оставляли на субфазе свыше 20 мин, наблюдались плохие ВА, поэтому время было снижено до 5 мин, чтобы обеспечить достаточное количество дефектов для проникновения ионов. Кинетика переноса электрона определялась в соответствии с теорией Лавирона¹⁰³ для СО-слоев алкилтиолов с длиной цепи 10, 12, 14, 16 и 18 атомов углерода. Зависимость константы скорости первого порядка от длины цепи тиола была линейной с углом наклона –0.99 на одну метиленовую группу (константа убывания). Сравнение с кинетическими данными, полученными ранее для алкилтиолов с концевыми Fc-группами показало, что при расстоянии 1.4 нм в рассматриваемом выше случае^{132, 133} перенос электрона происходил почти на 2 порядка медленнее. Наибольшее расстояние переноса электрона в работе¹³³ было ~2 нм (тиол C₁₈H₃₇SH), возможно, из-за этого электрохимическая реакция не блокировалась (сравните с 2.5 нм в работе¹²).

В статье¹³⁷ изучена латеральная диффузия в монослое дифильного производного **18b**, перенесенном на электрод, представляющий собой двойную гребенку, покрытый монослоем СО-пленки (перенос на непокрытый электрод был затруднен). Когда все микроэлектроды в структуре соединены вместе, наблюдается обычная поверхностная волна (рис. 21,а) с небольшим диффузионным «хвостом» за счет диффузии электроактивного вещества между «пальцами» электрода. Если «пальцы» с одной стороны поляризованы анодно, а с другой — катодно, регистрируется генераторно-коллекторная ВА (рис. 21,б). С использованием теоретического подхода, развитого в статье¹³⁷, было найдено значение коэффициента латеральной диффузии $\sim (2-4) \cdot 10^{-8}$ см²·с⁻¹ в зависимости от поверхностного давления, используемого для переноса монослоя. Важно отметить, что коэффициент диффузии уменьшался с увеличением плотности упаковки монослоя. Коэффициенты диффузии были на порядок ниже, чем полученные на поверхности субфазы. Эти данные объяснены изменением текучести Fc, обусловленной, возможно, тем, что монослой переносился на электрод в жидком состоянии. В работе¹³⁸ поведение этих слоев изучено более

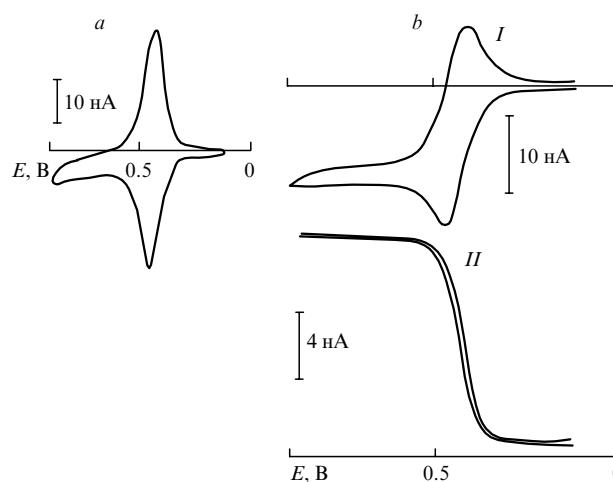


Рис. 21. Обычная (а) и генераторно-коллекторная ВА (б) для монослоя соединения **18b** на электроде в виде двойной гребенки.¹³⁷

а — потенциалы отн. нас.к.э., все «пальцы» служат рабочим электродом, 1 М водный LiClO₄, $\nu = 20$ мВ·с⁻¹; б — генераторный электрод циклировался от 0 до 0.9 В и коллекторный электрод «держали» при +0.1 В, $\nu = 20$ мВ·с⁻¹, I — генераторная ВА, II — ток коллектора при +0.1 В, относительно потенциала генераторного электрода.

подробно. Электрохимические свойства исследовались на обычных плоских электродах, что предполагает туннелирование электрона на расстояние ~5 нм, однако это невозможно, если учесть результаты работы¹². Было предположено¹³⁸, что перенос электрона осуществляется за счет латеральной диффузии к дефектам, хотя в этом имеется некоторая неясность так как ВА-отклик выглядит, скорее, как поверхностная волна. Вольтамперограммы оказались «чувствительными» к таким параметрам, как время до сжатия монослоя, скорость сжатия монослоя, поверхностное давление для переноса монослоя и время стабилизации сжатого монослоя до переноса на электрод. Например, для пленок, перенесенных при высоком давлении, предполагается ступенчатая структура монослоя и наблюдается «плечо» на пике окисления.

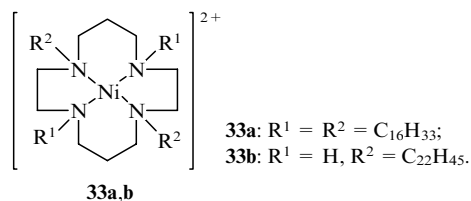
Снижение электроактивности пленок в последующих циклах в соответствии с теоретическим подходом Уайта и Смита¹³⁶ было объяснено заглублением со временем «Fc-головок» в гидрофобный монослой. Доля электроактивных молекул также снижалась при уменьшении скорости сжатия и увеличении времени нахождения пленки на субфазе до переноса на электрод. Снижение объяснено двумерной реорганизацией монослоя, которая наблюдалась методом атомной силовой микроскопии (переход от жидкого расширенного состояния к жидкой конденсированной фазе). В результате реорганизации происходит заглубление «Fc-головок» в гидрофобный монослой.¹³⁸

Пленки убихинона **22**, перенесенные на гидрофобный золотой электрод, покрытый СО-пленкой, были только частично электроактивны, за счет молекул убихинона, расположенных на дефектах СО-пленки.¹⁰⁴ Это наблюдение соответствует результатам работы¹², согласно которым электрохимический отклик не наблюдался для **18d**, перенесенного на неэлектроактивный слой стеарата кадмия. Если убихинон был включен в ПЛБ бислоя фосфолипида,¹⁰⁴ наблюдался явно выраженный диффузионно-контролируемый отклик на ВА, обусловленный диффузией убихинона через липидную ПЛБ к дефектам в СО-пленке.

VII. Применение

Некоторые электроактивные ПЛБ перспективны в качестве электрокатализаторов. Так, монослойная пленка циклама

никеля (**33a**) на стеклогуглероде катализировала электровосстановление CO_2 при pH 4.5.¹³⁹

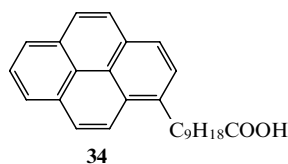


Однако позже эти результаты не воспроизводились. Были получены пленки однозамещенного производного **33b**.¹⁴⁰ Пленки, состоящие из одного – трех слоев показали полную электроактивность (ВА типа поверхностной волны) и проявили свойства электрокатализатора при восстановлении CO_2 .

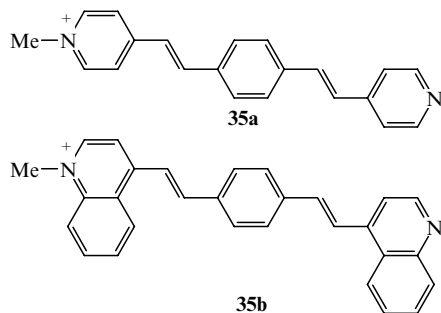
Электрокаталитические свойства в некоторых реакциях проявили пленки комплексов **21a,b**⁹⁵ и бисферроцена.¹⁴¹ Монослой рутениевого комплекса **21c** катализировал электроокисление оксалата⁹⁸ и генерировал хемилюминесценцию.

Метод ЛБ использовали для получения каталитически активных тонкопленочных электродов, нагруженных частицами платины.¹⁴² Активность этих электродов оказалась аналогичной активности электродов из массивной платины, но нагруженность по платине была значительно ниже. Каталитическая активность таких электродов (толщина ~10 нм) не лимитируется диффузией реагентов через пленку. Такие электроды были получены методом ЛБ с использованием субфазы, содержащей H_2PtCl_6 , с последующим электрохимическим восстановлением анионов PtCl_6^{2-} до металлической платины.

Различные подходы к получению электрохимических диодов обсуждались выше. Уеяма с сотр.^{108, 109, 126}, используя биомиметический подход направленного переноса электрона в биологических системах для моделирования устройств молекулярной электроники, получил многослойную структуру ЛБ, в которой перенос электрона в одном направлении происходил значительно быстрее, чем в противоположном. Такая структура может рассматриваться как молекулярный диод. Другие примеры были найдены для ПЛБ флавина и цитохрома C в растворе,¹⁰⁹ бислоев флаволипида и цитохрома C,¹²⁷ пленок полимеров, содержащих Fc- и Ru-комплекс,⁹⁴ производных пирена **34** и Fc **18a**.¹⁴³



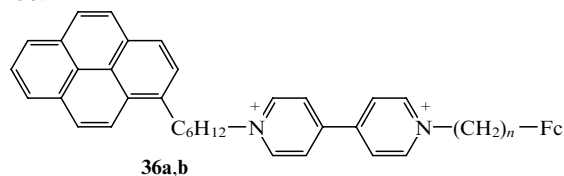
Пленки ЛБ сопряженных молекул (**35a** и **35b**) были использованы для направленного переноса электрона от деполаризатора в растворе.^{144, 145}



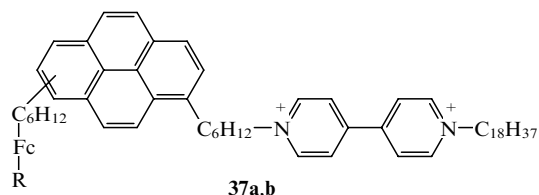
Монослой соединения **35a** показали ВА с большой разностью потенциалов пиков. Это означает, что либо кинетика переноса электрона медленная, либо электрохимическая

реакция контролируется диффузией. Электрохимическая реакция $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ была блокирована монослоями соединений **35a** и **35b**. Следует подчеркнуть, что создать качественные пассивирующие монослой методом ЛБ сложно. Например, Билевич и Мажда⁸⁷ для получения хороших пассивирующих свойств использовали монослой смесей $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ и $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ на поверхности золота. Фактически на поверхности золота происходит самоорганизация тиола с участием ковалентных связей и уменьшается концентрация дефектов в монослое. Пассивирующие свойства таких монослоев были идентичны свойствам СО-пленок тиолов. Восстановление ферроцианида происходило с участием монослоя (увеличенный пик на ВА), и реокисление блокировалось. Это подтверждено данными хронокулонометрии. Предположено^{144, 145}, что такие дифильные молекулы с длинной системой сопряжения могут служить в качестве «молекулярной проволоки». Однако осталось невыясненным, происходит ли перенос электрона по системе сопряженных связей, либо в результате тунелирования. Электрохимические свойства смешанных монослоев соединений **35a** и **35b** характерны для системы из множества микроэлектродов.¹⁴⁵

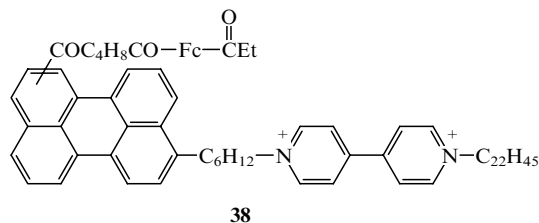
Методом ЛБ были получены электрохимические фотодиоды.¹⁴⁶ Используя соединение **29** в качестве акцептора электронов (А), **34** — в качестве сенсibilизатора (S), **18a** — в качестве донора (D) и соединяя монослой в мультислой в комбинации А–S–D или D–S–А, наблюдали направленный фототок.¹³⁵ Направление фототока соответствовало изменению энергии компонентов пленки. Для создания аналогичного устройства с помощью монослоев молекул, содержащих все компоненты одновременно (внутримолекулярный фотодиод),^{146–151} было синтезировано несколько триад **36–38**.



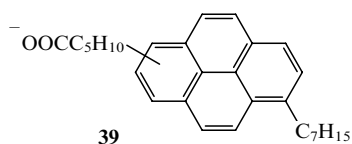
$n = 11$ (a), 16 (b).



$\text{R} = \text{H}$ (a), Pr (b).

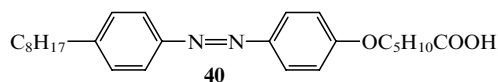


Эти триады позволяют создавать структуры типа А–S–D, так как А (виологен) является гидрофильной частью. Триада **37b** позволяет создавать обратную ориентацию D–S–А¹⁵¹ на гидрофобной подложке в силу наличия двух алкильных «хвостов». Направление фототока во всех случаях определялось соотношением энергии компонентов пленки. Наивысшая эффективность по фототоку была найдена в случае диода с молекулой **37a**.^{148–150} Кроме того, для моделирования процесса превращения световой энергии в фотосинтезе был получен монослой, состоящий из смеси соединений **38** и **39**.¹⁴⁹



Соединение **39** служило светособирающей антенной, энергия с группы пирена молекулы **39** переносилась на перилен молекулы **38**. Далее многоступенчатый перенос электрона через монослой приводил к генерации фототока.

Интересный односторонний фотоэлектрохимический процесс был предложен в работах^{152–155}. Процесс основан на различии кинетики электрохимического восстановления *транс*- и *цис*-изомеров азобензола (**40**) (рис. 22).



цис-Изомер восстанавливается значительно легче (разность потенциалов пиков на ВА ~ 400 – 600 мВ в зависимости от pH). Однако в результате окисления гидразобензола образуется только *транс*-изомер азобензола, который затем при освещении превращается в *цис*-изомер. Такой односторонний процесс можно использовать для хранения информации высокой плотности, оптического считывания при помощи лазера или электрохимического считывания при помощи иглы противозлектрода в сканирующей электрохимической микроскопии.^{152, 153} Информацию также можно считывать спектроскопическими методами. В работе¹⁵⁶ показано, что информация может считываться с помощью поляризованного света. Это увеличивает ее плотность. Методом ЛБ удалось перенести **40** на поверхность золота, покрытого СО-пленкой тиолов.¹⁵⁷ Расстояние для переноса электрона регулировалось длиной алкильной цепи тиола и ориентацией соединения **40** по отношению к поверхности электрода, которую можно изменить выбором концевой группы тиола. Если алкильная цепь **40** находилась рядом с гидрофобным концом тиола, общая длина алкильных цепей из 26 атомов углерода полностью блокировала перенос электрона с азобензола (рис. 23), и это согласуется с данными работ^{12, 133}. Если же гидрофобный конец молекулы **40** находился рядом с гидрофильным концом $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, никаких пиков на ВА не наблюдалось. Вероятно, это обусловлено¹⁵⁷ изменением электрохимических процессов с участием азобензола: от необратимого к обратимому с восстановлением *цис*-азобензола, сдвинутым в анодную область больше, чем реокисление гидразобензола. Следствием такой инверсии окислительно-восстановительных потенциалов является невозможность регистрации восстановления *цис*-азобензола. Данная гипотеза была под-

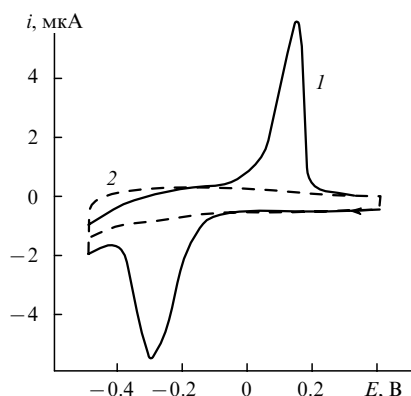


Рис. 22. Вольтамперограмма для монослоя **40** на SnO_2 -электроде, $\nu = 20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$,¹⁵³ Потенциалы отн. Ag/AgCl ; изомер: 1 — *цис*, 2 — *транс*.

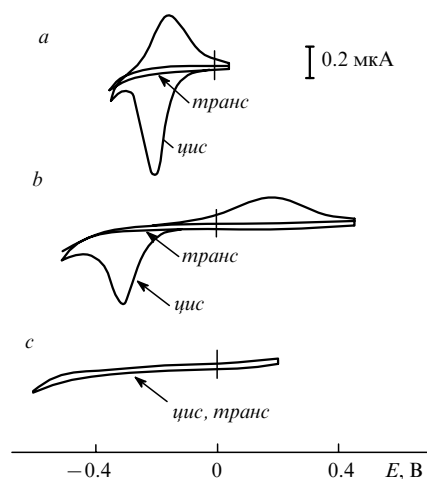
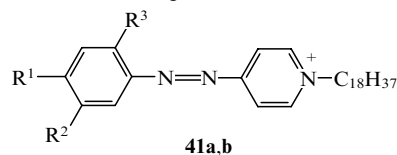


Рис. 23. Вольтамперограмма монослоя соединения **40**, перенесенного на СО-слой тиола, в 0.1 М водном NaClO_4 .¹⁵⁷ Потенциалы отн. Ag/AgCl ; $\nu = 20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, *a* — СО-слой этилтиола (общая длина для переноса электрона — 10 атомов углерода); *b* — СО-слой октилтиола (общая длина для переноса электрона — 16 атомов углерода); *c* — СО-слой октадецилтиола (общая длина для переноса электрона — 26 атомов углерода).

тверждена при изучении фотохимического поведения рассматриваемой системы.¹⁵⁷

Другое азопроизводное (**41a**) также показало хорошие электрохимические свойства и в перспективе может использоваться для электрохимической записи информации.¹⁵⁸



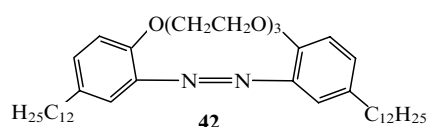
41a: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{OH}$;

41b: $\text{R}^1 = \text{Me}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$.

Электрохимические свойства ПЛБ этого соединения зависели от pH субфазы и облучения пленки светом. Пленка, перенесенная при pH 3, существует в *цис*-енольной форме и переходит при облучении светом с длиной волны 450 нм в *транс*-кетонную форму, которая существует в ПЛБ, перенесенной при pH 6.5. Фотоэлектрохимические свойства ПЛБ другого азопроизводного (**41b**) изучены в работе¹⁵⁹. Появление фототока было объяснено таутомерией молекулы **41b** при облучении. На циклической ВА таутомерия при облучении проявлялась в некотором изменении потенциалов пиков и уменьшении их разности. Такие пленки перспективны для фотогенерированного хранения заряда и устройств фотоэлектрической конверсии.

В работе¹⁶⁰ описана конструкция светового сигнализатора на основе фотоячейки из ПЛБ бактериородопсина на проводящем стекле.

Дифильные азобензолкраунэфиры были синтезированы для изучения молекулярного распознавания катионов.¹⁶¹ Монослой соединения **42** был перенесен на поверхность золота или на тонкий слой ртути на серебре.



Вольтамперограмма монослоя на золоте была нестабильна, в то время как монослой на тонкослойном ртутном электроде продемонстрировал идеальный отклик

поверхностной волны. Разность потенциалов пиков на ВА увеличивалась при замене катионов Li^+ (20 мВ) в электролите на катионы Na^+ и K^+ (80 и 400 мВ соответственно). Данное явление было отнесено к молекулярному распознаванию за счет комплексообразования с краун-эфиром. Формальный потенциал при этом практически не изменялся. Нами впервые было зарегистрировано молекулярное электрохимическое распознавание при добавлении катионов щелочных металлов для пленок политиофена **12**, полученных по технологии ЛБ,[†] однако сравнение свойств этих пленок не выявило их существенных преимуществ перед отлитыми пленками того же полимера.

Пленки ЛБ полианилина **8**, полученные методом, описанным в работах^{54, 55}, были нагружены во время переноса глюкозооксидазой¹⁶² и затем использованы как амперометрические датчики на глюкозу на уровне концентраций 10^{-2} моль $\cdot$ л $^{-1}$.

Авторами работы¹⁶³ предложено использовать перенос по методу ЛБ для электрохимического анализа микроколичеств нерастворимых в воде электроактивных соединений. Сконструирована специальная миниатюрная ванна, в которой соединения переносились на электрод из проводящего стекла или графита при низком поверхностном давлении горизонтальным методом, и далее анализировались с помощью циклической ВА в той же ванне. Преимущество данного метода перед отливом на электрод заключается в отсутствии агрегации, часто приводящей к неполной электроактивности, и водорастворимых примесей. С помощью этого метода для дифильной молекулы **21c** найдена линейная зависимость площади пика ВА от количества вещества и показана возможность анализа малого количества вещества, начиная с 2 пикомолей. Указаны также возможности применения метода для других водонерастворимых деполаризаторов, не обладающих дифильными свойствами.

Таким образом, модифицированные электроды, полученные методом ЛБ, могут применяться в электрокатализе и в электроанализе. На базе ПЛБ можно создавать устройства молекулярной электроники, в основе работы которых лежат электрохимические или фотоэлектрохимические принципы.

VIII. Заключение

В пленках ЛБ, имеющих высокий уровень организации, плотные слои замедляют электрохимические реакции. Следствием этого может быть изменение механизма таких реакций — от модели поверхностной реакции к диффузионно-контролируемым процессам. В последнем случае электрохимическая реакция контролируется диффузией противоионов через ПЛБ, причем для многослойных структур наблюдается искаженная ВА и электроактивным может быть только первый монослой. Если же уровень организации слоев не очень высокий или молекулы достаточно велики (что создает свободные каналы для движения ионов между гидрофобными участками), наблюдается поверхностная электрохимическая реакция. Вследствие сильных отталкивающих взаимодействий экспериментальная форма ВА обычно отклоняется от теоретически ожидаемой для поверхностной волны: пики уширяются, увеличивается разность потенциалов пиков, они удваиваются, появляются дополнительные пики. Удвоение пиков, обусловленное негативными отталкивающими взаимодействиями, может быть представлено как димеризация молекул в различном окислительно-восстановительном состоянии. Последнее относится к молекулам с сильными межмолекулярными взаимодействиями в кристаллах и растворе. Для таких молекул характерно образование π -димеров и стопок, они часто используются для получения электропроводящих КПЗ и ИРС.

Теоретические модели поверхностной электрохимической реакции разработаны для моно-, мульти- и гетерослоя, и были предприняты попытки оценить кинетику переноса электрона. Определены константы скорости псевдопервого порядка для переноса электрона — 10^0 – 10^2 с $^{-1}$, а константа скорости псевдопервого порядка для межслойного переноса электрона составила 10^2 с $^{-1}$. Получены также коэффициенты диффузии электронов (10^{-11} – 10^{-12} см 2 $\cdot$ с $^{-1}$) и коэффициенты латеральной диффузии в жидком состоянии (10^{-8} см 2 $\cdot$ с $^{-1}$). Зарегистрирован направленный перенос электрона с коэффициентами электронной диффузии в противоположных направлениях, различающихся на два порядка.

С помощью ПЛБ изучены различные характеристики процесса переноса электрона на расстояние. Установлено, что туннелирование электрона возможно на расстояние, достигающее 2–2.5 нм.

Электрохимические методы перспективны для получения электропроводящих материалов на основе ПЛБ с переносом заряда и сопряженных полимеров. Электрохимическое допирование можно применять как на стадии переноса пленок с использованием электролита в субфазе, так и для уже сформированных многослойных пленок (в том числе для электрополимеризации в ПЛБ). В результате можно получить высокоупорядоченные электропроводящие пленки. Таким методом различные противоионы могут быть включены в состав пленок, однако для выяснения зависимости электропроводящих и других свойств пленок от строения противоиона требуются дальнейшие исследования. Проводимость до 50 См $\cdot$ см $^{-1}$ была достигнута у пленок с частично металлической зависимостью электропроводности от температуры.

Отмечается улучшение качества электрохромных устройств, работающих с ПЛБ. Было выдвинуто несколько предложений по конструированию устройств молекулярной электроники. Особенно интересными являются устройства, в основе работы которых лежат процессы направленного переноса электрона и направленный фотоэлектрохимический процесс. Расширяется применение ПЛБ в электрокатализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-03-32268а). Автор весьма признателен профессорам Университета Дарэма (Великобритания) М.Р.Брайсу и М.Ч.Петти, доктору К.Пирсону за плодотворное сотрудничество в области изучения ПЛБ.

Литература

1. Л. М.Блинов, *Успехи физ. наук*, **155**, 443 (1988)
2. *Langmuir-Blodgett Films*. (Ed. G.G.Roberts). Plenum Press, New York, 1990
3. В.В.Арсланов. *Успехи химии*, **63**, 3 (1994)
4. М.С.Петти. *Langmuir-Blodgett Films*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996
5. A.-F.Mingotaud, C.Mingotaud, L.K.Patterson. *Handbook of Monolayers*. Academic Press, Orlando, 1993
6. T.Nakamura, Y.Kawabata. *Techno Jpn.*, **22**, 8 (1989)
7. M.D.Ward. In *Electroanalytical Chemistry. Vol.16*. (Ed. A.J.Bard). Marcel Dekker, New York, 1989. P.181
8. B.Ticke. *Adv. Mater.*, **2**, 222 (1990)
9. M.R.Bryce. *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 355 (1991)
10. H.S.Nalwa, A.Kakuta. *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 645 (1992)
11. M.R.Bryce, M.C.Petty. *Nature (London)*, **374**, 771 (1995)
12. J.S.Facci. In *Molecular Design of Electrode Surfaces. Techniques of Chemistry. Vol.XXII*. (Ed. R.W.Murray). Wiley, New York, 1992. P.119
13. L.M.Goldenberg. *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 3 (1994)
14. B.Tieke, A.Wegmann, W.Fischer, B.Hilti, C.W.Mayer, J.Pfeiffer. *Thin Solid Films*, **179**, 233 (1989)
15. J.P.Morand, L.Brzezinski, M.C.Lopez. *Thin Solid Films*, **210/211**, 280 (1992)

[†] L.M.Goldenberg, M.Leclerc, M.C.Petty. *Неопубликованные результаты*.

16. L.M.Goldenberg, C.Pearson, M.R.Bryce, M.C.Petty. *J. Mater. Chem.*, **6**, 699 (1996)
17. K.Kudo, K.Itadera, S.Kuniyoshi, K.Tanaka. *Thin Solid Films*, **248**, 92 (1994)
18. L.M.Goldenberg, R.Andreu, M.Saviron, A.J.Moore, J.Garin, M.R.Bryce, M.C.Petty. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1593 (1995)
19. L.M.Goldenberg, G.Cooke, C.Pearson, A.P.Monkman, M.R.Bryce, M.C.Petty. *Thin Solid Films*, **238**, 280 (1994)
20. M.C.Petty, A.S.Dhindsa, C.Pearson, A.P.Monkman, M.R.Bryce. In *Proceedings IEEE/EMBS*. (Eds P.C.Pederson, B.Onoral). 1990. P.1693
21. L.M.Goldenberg, G.Williams, M.R.Bryce, A.P.Monkman, M.C.Petty, A.Hirsch, A.Soi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1310 (1993)
22. L.M.Goldenberg, V.Yu.Khodorkovsky, J.Y.Becker, P.J.Lukes, M.R.Bryce, M.C.Petty, J.Yarwood. *Chem. Mater.*, **6**, 1426 (1994)
23. L.M.Goldenberg, J.Y.Becker, O.Paz-Tal Levi, V.Y.Khodorkovsky, L.M.Shapiro, M.R.Bryce, J.P.Cresswell, M.C.Petty. *J. Mater. Chem.*, **7**, 901 (1997)
24. R.Dieing, V.Morisson, A.J.Moore, L.M.Goldenberg, M.R.Bryce, J.-M.Raoul, M.C.Petty, J.Garin, M.Saviron, I.K.Lednev, R.E.Hester, J.N.Moore. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1587 (1996)
25. L.M.Goldenberg, S.Wegener, M.R.Bryce, M.C.Petty, J.P.Creswell, I.K.Lednev, R.E.Hester, J.N.Moore. *J. Mater. Chem.*, **7**, 901 (1997)
26. B.Tieke, A.Wegmann. *Thin Solid Films*, **179**, 109 (1989)
27. B.Tieke. *Adv. Mater.*, **2**, 222 (1990)
28. H.Su, B.Tieke, G.Rytz, C.W.Mayer, G.H.Kruppa, G.Rist, J.Pfeiffer, A.Wegmann. *Thin Solid Films*, **189**, 369 (1990)
29. K.Suga, H.Yoneyama, S.Fujita, M.Fujihira. *Thin Solid Films*, **179**, 251 (1989)
30. H.Matsuda, K.Aoki, K.Tokuda. *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 15 (1987)
31. T.Nakamura, K.Kojima, M.Matsumoto, H.Tachibana, M.Tanaka, E.Manda, Y.Kawabata. *Chem. Lett.*, 367 (1989)
32. T.Nakamura, H.Tanaka, K.Kojima, M.Matsumoto, H.Tachibana, M.Tanaka, Y.Kawabata. *Thin Solid Films*, **179**, 183 (1989)
33. K.Ikegami, S.-i.Kuroda, K.Saito, M.Saito, M.Sogi, T.Nakamura, H.Tachibana, M.Matsumoto, Y.Kawabata. *Thin Solid Films*, **179**, 245 (1989)
34. T.Nakamura, Y.Miura, M.Matsumoto, H.Tachibana, M.Tanaka, Y.Kawabata. *Springers Proc. Phys.*, **51**, 424 (1990)
35. Y.F.Miura, M.Takenaga, A.Kasai, T.Nakamura, M.Matsumoto, Y.Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3503 (1991)
36. Y.F.Miura, M.Takenaga, A.Kasai, T.Nakamura, M.Matsumoto, Y.Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L647 (1991)
37. Y.F.Miura, M.Takenaga, A.Kasai, T.Nakamura, Y.Nishio, M.Matsumoto, Y.Kawabata. *Thin Solid Films*, **210/211**, 306 (1992)
38. Y.F.Miura, H.Isotalo, K.Kawaguchi, T.Nakamura, M.Matsumoto. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1705 (1993)
39. Y.Yumura, T.Nakamura, M.Matsumoto, S.Oshima, Y.Kuriki, K.Honda, H.Kurahashi. *Synth. Met.*, **55–57**, 3865 (1993)
40. H.Matsuzaki, K.Ogasawara, T.Ishiguro, Y.Nogami, M.Taoda, H.Tachibana, M.Matsumoto, T.Nakamura. *Synth. Met.*, **74**, 251 (1995)
41. H.Isotalo, J.Paloheimo, Y.F.Miura, R.Azumi, M.Matsumoto, T.Nakamura. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 1809 (1995)
42. C.Pearson, A.S.Dhindsa, L.M.Goldenberg, R.A.Singh, R.Dieing, A.J.Moore, M.R.Bryce, M.C.Petty. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1601 (1995)
43. L.M.Goldenberg, A.P.Monkman, C.Pearson, J.Gibson, M.R.Bryce, M.C.Petty. *Thin Solid Films*, **284/285**, 512 (1996)
44. C.Jehoulet, Y.S.Obeng, Y.-T.Kim, F.Zhou, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4237 (1992)
45. L.O.S.Bulhoes, Y.S.Obeng, A.J.Bard. *Chem. Mater.*, **5**, 110 (1993)
46. J.Christunoff, D.Cliffel, A.J.Bard. *Thin Solid Films*, **257**, 166 (1995)
47. C.P.Luo, G.H.Huang, L.B.Gan, D.J.Zhou, W.S.Xia, Q.K.Zhuang, Y.L.Zhao, Y.Y.Huang. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16685 (1996)
48. M.F.Rubner, T.A.Scotthim. In *Conjugated Polymers*. (Eds J.L.Bredas, R.Silbey). Kluwer Academic, New York, 1991, P.363
49. T.Shimidzu, T.Iyoda, M.Ando, A.Ohtani, T.Kaneko, K.Honda. *Thin Solid Films*, **160**, 67 (1988)
50. M.Ando, Y.Watanabe, T.Iyoda, K.Honda, T.Shimidzu. *Thin Solid Films*, **179**, 225 (1989)
51. T.Iyoda, M.Ando, T.Kaneko, A.Ohtani, T.Shimidzu, K.Honda. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5633 (1986)
52. S.Sha, N.Hirata, K.Ikezaki, M.Kaihata, T.Moriizumi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L929 (1995)
53. L.Sereno, J.J.Silber, L.Otero, M. del Valle Bohoquez, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust. *J. Phys. Chem.*, **100**, 814 (1996)
54. L.M.Goldenberg, M.C.Petty, A.P.Monkman. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1573 (1994)
55. M.K.Ram, N.S.Sundaresan, B.D.Malhotra. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1580 (1993)
56. C.Odin, M.Nechtschein, P.Hapiot. *Synth. Met.*, **47**, 329 (1992)
57. A.Riul, L.H.C.Mattoso, S.V.Mello, G.D.Telles, O.N.Oliveira Jr. *Synth. Met.*, **71**, 2067 (1995)
58. D.Goncalves, L.O.S.Bulhoes, S.V.Mello, L.H.C.Mattoso, R.M.Faria, O.N.Oliveira Jr. *Thin Solid Films*, **243**, 544 (1994)
59. L.H.C.Mattoso, S.V.Mello, A.Riul, O.N.Oliveira Jr., R.M.Faria. *Thin Solid Films*, **244**, 714 (1994)
60. S.V.Mello, L.H.C.Mattoso, J.R.Santos Jr., D.Goncalves, R.M.Faria, O.N.Oliveira Jr. *Electrochem. Acta*, **40**, 1851 (1995)
61. Y.Nishikata, M-A.Kakimoto, Y.Imai. *Thin Solid Films*, **179**, 191 (1989)
62. L.M.Goldenberg, A.Donat-Bouillud, M.Leclerc, M.C.Petty. *J. Electroanal. Chem.*, (in the press)
63. V.W.S.Kwan, V.Cammarata, L.L.Miller, M.G.Hill, K.R.Mann. *Langmuir*, **8**, 3003 (1992)
64. V.Cammarata, L.Atanatoska, L.L.Miller, C.A.Kolaskie, B.J.Stalman. *Langmuir*, **8**, 876 (1992)
65. H.Yamamoto, T.Sugiyama, M.Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L305 (1985)
66. S.Besbes, V.Plichon, J.Simon, J.Vaxiviere. *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 61 (1987)
67. M.Petty, D.R.Lovett, J.M.O'Connor, J.Silver. *Thin Solid Films*, **179**, 387 (1989)
68. M.Petty, D.R.Lovett, P.Townsend, J.M.O'Connor, J.Silver. *J. Phys.*, **D22**, 1604 (1989)
69. Y.Liu, K.Shigehara, A.Yamada. *Thin Solid Films*, **179**, 303 (1989)
70. Y.Liu, K.Shigehara, M.Hara, A.Yamada. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 440 (1991)
71. Y.Fu, A.B.P.Lever. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6979 (1991)
72. R.Aroca, E.Johnson. *Langmuir*, **8**, 3137 (1992)
73. M.L.Rodriguez-Mendez, R.Aroca, J.A.DeSaja. *Chem. Mater.*, **4**, 1017 (1992)
74. M.L.Rodriguez-Mendez, R.Aroca, J.A.DeSaja. *Chem. Mater.*, **5**, 933 (1993)
75. M.L.Rodriguez-Mendez, R.Aroca, J.A.DeSaja. *Spectrochim. Acta, Part A*, **49**, 965 (1993)
76. A.Ferencz, N.R.Armstrong, G.Wegner. *Macromolecules*, **27**, 1517 (1994)
77. Y.Fu, M.Forman, C.C.Leznoff, A.B.P.Lever. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8985 (1994)
78. Y.Fu, K.Jayaraj, A.B.P.Lever. *Langmuir*, **10**, 3836 (1994)
79. M.L.Rodriguez-Mendez, J.Souto, J.A. DeSaja, R.Aroca. *J. Mater. Chem.*, **5**, 639 (1995)
80. Y.Gorbunova, M.L.Rodriguez-Mendez, J.Souto, L.Tomilova, J.A.DeSaja. *Chem. Mater.*, **7**, 1443 (1995)
81. C.Granito, L.M.Goldenberg, M.R.Bryce, A.P.Monkman, L.Troisi, L.Pasimeni, M.C.Petty. *Langmuir*, **12**, 472 (1996)
82. H.Nakahara, K.Fukuda, K.Kitahara, H.Nishi. *Thin Solid Films*, **178**, 361 (1989)
83. T.Yokota, K.Itoh, A.Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, **216**, 289 (1987)
84. S.Ueyama, S.Isoda, M.Maeda. *J. Electroanal. Chem.*, **293**, 111 (1990)
85. E.Laviron. *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 11 (1980)
86. H.Daifuku, K.Aoki, K.Tokuda, H.Matsuda. *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 1 (1985)
87. R.Bilewicz, M.Majda. *Langmuir*, **7**, 2794 (1991)
88. H.Nakahara, T.Katoh, M.Sato, K.Fukuda. *Thin Solid Films*, **160**, 153 (1988)
89. J.S.Facci, P.A.Facigno, J.M.Gold. *Langmuir*, **2**, 732 (1986)
90. A.P.Brown, F.C.Anson. *Anal. Chem.*, **49**, 1589 (1977)
91. L.M.Goldenberg, P.J.Skabara, M.R.Bryce, M.C.Petty. *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 173 (1996)
92. L.M.Goldenberg, G.Cooke, M.C.Petty. *Mater. Sci. Eng., C*, (1997) (in the press)
93. A.Aoki, T.Miyashita. *Macromolecules*, **29**, 4662 (1996)

94. A.Aoki, T.Miyashita. *Chem. Lett.*, 563 (1996)
95. H.Daifuku, I.Yoshimura, I.Hirata, K.Aoki, K.Tokuda, H.Matsuda. *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 47 (1986)
96. H.Daifuku, K.Aoki, K.Tokuda, H.Matsuda. *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 179 (1982)
97. E.Laviron. *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 65 (1980)
98. X.Zhang, A.J.Bard. *J. Phys. Chem.*, **92**, 566 (1988)
99. X.Zhang, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8098 (1989)
100. R.Bilewicz. *Pol. J. Chem.*, **67**, 1695 (1993)
101. R.Bilewicz, T.Samaguchi, R.V.Chamberlain II, M.Majda. *Langmuir*, **11**, 2256 (1995)
102. R.M.Penner, M.J.Heben, T.L.Longin, N.S.Lewis. *Science*, **250**, 1118 (1990)
103. E.Laviron. *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 19 (1979)
104. J.-M.Laval, M.Majda. *Thin Solid Films*, **244**, 836 (1994)
105. S.G.Park, K.Aoki, K.Tokuda, H.Matsuda. *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 157 (1985)
106. M.D.Liu, C.R.Leidner, J.S.Facci. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2804 (1992)
107. M.D.Liu, C.R.Leidler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 383 (1990)
108. S.Ueyama, S.Isoda, M.Maeda. *J. Electroanal. Chem.*, **293**, 125 (1990)
109. S.Ueyama, S.Isoda. *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 281 (1991)
110. C.-W.Lee, A.J.Bard. *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 441 (1988)
111. C.-W.Lee, A.J.Bard. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 57 (1990)
112. Y.S.Obeng, A.Founta, A.J.Bard. *New J. Chem.*, **16**, 121 (1992)
113. G.K.Rowe, S.E.Creager. *Langmuir*, **7**, 2307 (1991)
114. S.Ye, J.-H.Kim, R.A.Uphaus, T.M.Cotton, T.Lu, S.Dong. *Thin Solid Films*, **210/211**, 822 (1992)
115. Y.Nishikata, I.Kobayashi, M.-a.Kakimoto, Y.Imai, Y.Hirata, K.Nishiyama, M.Fujihira. *Chem. Lett.*, 865 (1989)
116. I.Prieto, A.J.Fernandez, E.Munoz, M.T.Martin, L.Camacho. *Thin Solid Films*, **284/285**, 162 (1996)
117. G.Biesmas, M.Van der Auweraer, C.Cathry, D.Meerschaut, F.C. de Schryver, W.Storck, F.Willig. *J. Phys. Chem.*, **95**, 3771 (1995)
118. T.Miyasaka, K.Kayama. *Chem. Lett.*, 1645 (1991)
119. B.Verschuere, M.Van der Auweraer, F.C.De Schryver. *Chem. Phys.*, **149**, 385 (1991)
120. G.Alegria, P.L.Dutton. *Biochim. Biophys. Acta*, **1057**, 239 (1991)
121. N.Oyama, S.Ikeda, O.Hatozani, M.Shimomura, K.Mishima, S.Nakamura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1091 (1993)
122. M.Shimomura, K.Kasuga, T.Tsukada. *Thin Solid Films*, **210/211**, 375 (1992)
123. M.Shimomura, K.Kasuga, T.Tsukada. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 845 (1991)
124. M.Fujihira, T.Araki. *J. Electroanal. Chem.*, **205**, 329 (1986)
125. M.Fujihira, T.Araki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2375 (1986)
126. S.Ueyama, S.Isoda, M.Maeda. *J. Electroanal. Chem.*, **264**, 149 (1989)
127. S.Ueyama, O.Wada, M.Migamoto, H.Kawakubo, K.-i.Inatomi, S.Isoda. *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 443 (1993)
128. M.A.Fox. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 569 (1992)
129. E.Katz, H.-L.Schmidt. *J. Electroanal. Chem.*, **360**, 337 (1993)
130. A.Daron, E.Katz, I.Willner. *Langmuir*, **11**, 1313 (1995)
131. H.Yoneyama, R.Ohishi, T.Matsuo. *Chem. Lett.*, 661 (1996)
132. L.-H.Guo, J.S.Facci, G.McLendon. *J. Phys. Chem.*, **99**, 4106 (1995)
133. L.-H.Guo, J.S.Facci, G.McLendon. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8458 (1995)
134. C.E.Chidsey. *Science*, **251**, 919 (1991)
135. H.O.Finklea, D.D.Hanshaw. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3173 (1992)
136. C.P.Smith, H.S.White. *Anal. Chem.*, **64**, 2398 (1992)
137. B.Linholm-Sethson, J.T.Orr, M.Majda. *Langmuir*, **9**, 2161 (1993)
138. B.Linholm-Sethson, S.Aberg. *Langmuir*, **11**, 1244 (1995)
139. Y.Hirata, K.Suga, M.Fujihira. *Thin Solid Films*, **179**, 95 (1989)
140. U.Akiba, Y.Nakamura, K.Suga, M.Fujihira. *Thin Solid Films*, **210/211**, 381 (1992)
141. C.-R.Zhang, K.-Z.Yang, W.-R.Jin. *Thin Solid Films*, **284/285**, 533 (1996)
142. M.Fujihira, S.Poosittisak. *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 481 (1986)
143. J.-W.Choi, G.-Y.Jung, S.Y.Oh, W.H.Lee, D.M.Shin. *Thin Solid Films*, **284/285**, 876 (1996)
144. M.Kunitake, K.Nasu, O.Manabe, N.Nakashima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 375 (1994)
145. M.Kunitake, K.Nasu, Y.Narikiyo, O.Manabe, N.Nakashima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2497 (1994)
146. M.Fujihira, K.Nishiyama, H.Yamada. *Thin Solid Films*, **132**, 77 (1985)
147. M.Fujihira, H.Yamada. *Thin Solid Films*, **160**, 125 (1988)
148. M.Fujihira, M.Sakomura. *Thin Solid Films*, **179**, 471 (1989)
149. M.Fujihira, M.Sakomura, T.Kamei. *Thin Solid Films*, **180**, 43 (1989)
150. M.Sakomura, M.Fujihira. *Thin Solid Films*, **273**, 181 (1996)
151. M.Sakomura, M.Fujihira. *Thin Solid Films*, **243**, 616 (1994)
152. Z.F.Liu, K.Hashimoto, A.Fujishima. *Nature (London)*, **347**, 658 (1990)
153. Z.F.Liu, B.H.Loo, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, **297**, 133 (1991)
154. Z.F.Liu, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, **324**, 259 (1992)
155. Z.F.Liu, K.Hashimoto, A.Fujishima. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **94**, 221 (1992)
156. R.Wang, T.Iyoda, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3352 (1995)
157. K.Morigaki, Z.-F.Liu, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Phys. Chem.*, **99**, 14771 (1995)
158. W.S.Xia, C.H.Huang, X.Z.Ye, C.P.Luo, L.B.Gan, Z.F.Liu. *J. Phys. Chem.*, **100**, 2244 (1996)
159. W.S.Xia, C.H.Huang, C.P.Luo, L.B.Gan, Z.D.Chen. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15525 (1996)
160. J.-P.Wang, J.-R.Li, P.-D.Tao, X.-C.Li, L.Jiang. *Sci. China*, **B37**, 1192 (1994)
161. E.Muszalska, R.Bilewicz, E.Luboch, A.Skwierawska, J.Biernat. *J. Inclusion Phen.*, **26**, 47 (1996)
162. K.Ramanathan, M.K.Ram, B.D.Malhotra, A.S.N.Murthy. *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 159 (1995)
163. C.J.Miller, A.J.Bard. *Anal. Chem.*, **63**, 1707 (1991)

USE OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES TO STUDY THE LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF REDOX ACTIVE MATERIALS

L.M.Goldenberg

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588

The electrochemical properties of thin films of electroactive materials formed on the surface of an electrode by the Langmuir-Blodgett (LB) technique are reviewed. Great attention has been paid to LB films of the charge-transfer materials which may form electroconductive films. This group includes tetrathiafulvalene, tetracyanoquinodimethane, dithiolate complexes of metals, fullerenes, phthalocyanines, conjugated polymers, etc. Also, LB films of other redox materials such as ferrocenes, metal bipyridine complexes, viologens and other electroactive LB films are comprehensively reviewed. Structure-property relationships in the experimental voltammetry of LB films and their agreement with theoretical models are examined. Specially organised structures, formed by the LB technique, for the study of the mechanism of electron transfer are of special attention. Potential applications of electroactive LB films in electrocatalysis, electrochromic displays, information storage devices and molecular electronic devices are envisaged.

Bibliography — 163 references.

Received 24 February 1997