В. Т. Аванесян, А. Н. Борисов, Е. Г. Водкайло, С. А. Потачев

СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА [Cumsalphen]

(Настоящая работа является частью исследований, проводимых в рамках заказа-наряда Министерства образования и науки РФ № 11/09-3Н)

Представлены результаты изучения данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и исследования оптических свойств полимерных образцов комплексов двухвалентной меди с лигандом H_2msalphen. Приводится анализ спектров оптической плотности D(λ) металлополимерных пленок с

учетом влияния различных факторов: толщины образцов, их предварительной обработки при воздействии повышенной температуры и постоянного электрического поля различной напряженности. Определены спектральные зависимости коэффициента поглощения и значения оптической ширины запрещенной зоны для различных условий эксперимента.

Ключевые слова: металлополимер, спектроскопия, оптическая плотность, температура, электрическое поле.

V. Avanesian, A. Borisov, E. Vodkilo, S. Potachev

SPECTROSCOPY OF THINFILM METALPOLYMER STRUCTURE ON THE BASIS OF CUMSALPHEN COMPLEX

The results of a study of the X-ray photoelectron spectroscopy and optical properties data of polymeric samples of complexes of bivalent copper with salphen ligand are presented. The analysis of optical density spectra of metalpolymer films taking into account the influence of various factors: thickness of samples, their preliminary treatment at raised temperature and various strengths of constant electrical field has been carried out. The spectral dependence of absorption factor and the value of optical width of the forbidden zone for various experimental conditions have been defined.

Keywords: metalpolymer, spectroscopy, optical density, temperature, electrical field.

Миниатюризация электронных схем и переход к технологиям на молекулярном уровне связаны с получением новых полимерных материалов, что обусловливает возможность реализации сложных функций направленного переноса заряда и энергии. В отличие от классических органических соединений, металлополимерные структуры имеют более широкие возможности для управления электрофизическими свойствами за счет варьирования электронной структуры металлического центра [1; 2; 3].

Полимеры на основе координационных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа [8; 13; 19], в частности, с лигандом N_1N' — бис-(3-метоксисалицилиден)-о-фенилендиамином (H_2msalphen), обладающие достаточной химической стабильностью и электроактивностью, являются перспективными материалами для создания сенсорных, хемотронных, твердофазных оптоэлектронных преобразователей, фото- и электрокаталитических устройств [10]. Отличительной особенностью данных соединений является возможность их существования в двух формах — окисленной и восстановленной, что связано с варьированием степени окисления лигандной системы, определяющей электро- и фотоактивность указанной полимерной системы [9; 17].

При наличии большого количества публикаций, посвященных физическим и структурным свойствам металлополимерных материалов [5], имеет место информационный пробел в описании оптических свойств полимеров на основе комплексов переходных металлов с макроциклическими лигандами различного состава и строения вне электролитной среды. Вместе с тем данные оптических измерений позволяют определить природу и характер химической связи и рассмотреть возможные электронные переходы в структуре металлополимера.

В настоящей работе представлены результаты изучения тонких пленок металлополимерного комплекса меди поли-[Cumsalphen], сформированных на твердом носителе вне электролитной среды, методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) и оптической спектроскопии с учетом внешних факторов влияния.

Синтез исследуемых образцов полимерных пленок проводился методом анодной поляризации электрода в растворе исходного мономерного комплекса [Cumsalphen] при использовании трехэлектродной ячейки с разделенными пространствами, включающей хлорсеребряный электрод сравнения. Для формирования пленочной структуры применялся потенциостатический режим с потенциалом накопления $E_н = 1{,}1$ В, при этом комплекс мономера находился в ацетонитрильном растворе фонового электролита, электрохимически инертного в широкой области изменения потенциала.

Полученная пленка характеризовалась механической и химической стабильностью и представляла собой сплошное однородное покрытие на твердом носителе — стеклянной подложке с нанесенным на неё проводящим слоем диоксида олова SnO_2. Методика получения образцов позволяла синтезировать пленки полимера преимущественно в окисленном и восстановленном состояниях при варьировании потенциала поляризации химически модифицированного электрода. Синтезированные пленки включали образцы разной толщины — 1 мкм (группа А) и 1,5 мкм (группа В), полученные при одинаковом значении потенциала рабочего электрода.

Определение спектральной зависимости оптической плотности полимерных пленок $D(\lambda)$ (где λ — длина волны оптического излучения) проводилось с применением однолучевого спектрофотометра СФ-56, управляемого внешней ЭВМ. Регистрация РФЭ спектров проводилась на электронном спектрометре AXIS Ultra (Kratos Analytical, Великобритания) при возбуждении монохроматическим рентгеновским излучением K_α алюминия (1486,6 эВ). Измерение спектральных характеристик проводилось при температуре $T = 293$ К.

К большинству из известных к настоящему времени проводящих полимеров следует отнести металлокомплексные соединения, синтез которых, как правило, осуществляется путем электрохимической полимеризации исходных мономерных комплексных соединений, имеющих как октаэдрическую, так и плоскоквадратную конфигурацию [11]. Примером полимеров, получаемых из плоскоквадратных металлокомплексов [12; 4], могут служить соединения poly-[Me(Schiff)], где Schiff — тетрадентатные, то есть образующие с металлическим центром четыре связи, основания Шиффа.

Образование poly-[Cumsalphen], по всей видимости, происходит по катион-радикальному механизму за счет ковалентной сшивки между фенильными частями лиганда. При этом структурирование полимера на вторичном уровне может происходить за счет стекингового взаимодействия соседних полимерных цепей. Структура лиганда H_2msalphen и комплекса Cu(II) с указанным окружением приведена на рис. 1, *а* и *б*.

Как известно, свойства полимеров зависят от строения мономерных единиц и способа построения полимерной цепи. Анализ структуры мономерного комплекса [Cumsalphen] (рис. 1, *б*) [11] указывает на присутствие следующих структурных фрагментов: хелатного узла CuN_2O_2, двух иминогрупп, соединенных фенильным заместителем, а также донорных по мезомерному эффекту

метоксигрупп. Отличительными особенностями мономера [Cumsalphen] являются плоско-квадратное строение, наличие в макроцикле бензольных колец, высокоактивной азометиновой группы, а также разветвленной системы π-сопряжений с включенным в неё металлическим центром.

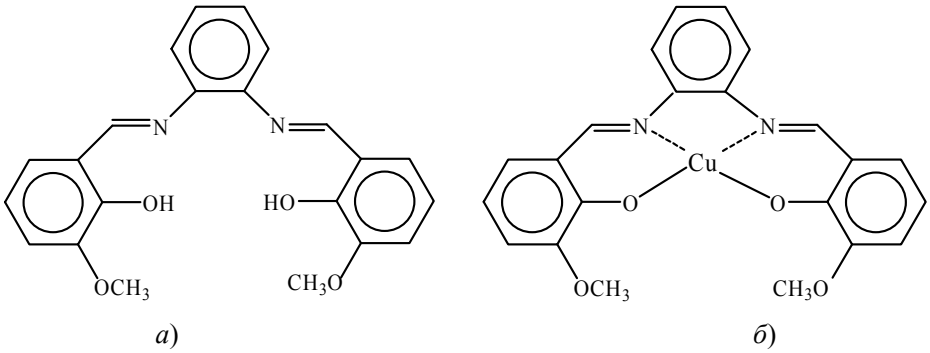


Рис. 1. Структуры: *а* — лиганда H_2msalphen и *б* — мономера Cumsalphen

Экспериментальные результаты РФЭ спектроскопии, наряду со справочными данными [15], позволили получить информацию, отражающую характер электронных спектров функциональных атомов в структуре лиганда H_2msalphen и комплексного соединения [Cumsalphen] (табл. 1).

В спектре N1*s*-электрона атома лиганда наиболее интенсивная линия, соответствующая энергии связи $E_{св}$= 399,4 эВ, может быть отнесена к атому азота в составе азометиновой группы. В спектре также присутствуют две малоинтенсивные линии (400,4 и 402,9 эВ), происхождение которых обусловлено протонированием атома азота азометиновой группы, а их низкая интенсивность объясняется пониженной кислотностью гидроксогрупп, в *о*-положении к которым находятся донорные по мезомерному эффекту метоксигруппы. Эти дополнительные компоненты спектра, вероятно, соответствуют атому азота с локализованным (402,8 эВ) и делокализованным (400,1 эВ) положительным зарядом.

В спектре O1*s*-электрона атома лиганда наблюдаются две линии (532,2 и 533,5 эВ), более интенсивная из которых 533,5 эВ соответствует атому кислорода,

Таблица 1

Энергии связи 1*s*- и 2*p*-электронов и атомные концентрации элементов для лиганда H_2msalphen и мономера [Cumsalphen], определенные по данным РФЭ спектроскопии

Элемент, линия	H_2msalphen		[Cumsalphen]	
	$E_{св}$, эВ	*C*, %	$E_{св}$, эВ	*C*, %
C1*s*	285,0	41,8	285,0	41,49
	286,5	37,67	286,4	35,17
O1*s*	532,2	0,98	531,5	5,76
	533,5	12,75	533,4	7,59
N1*s*	399,4	5,52	399,8	5,81
	400,4	0,85	401,4	0,47
	402,9	0,47	403,1	0,25
			403,8	0,17
Cu2$p_{3/2}$			933,5	
			935,2	3,31
			937,0	

входящему в состав гидроксо- и метоксигрупп лиганда. Менее интенсивная, вероятно, соответствует депротонированному кислороду (O^-), в ортоположении к которому находятся метоксигруппы.

Комплексообразование приводит к смещению максимумов энергии связи N1*s* электронов в сторону больших значений энергии связи от 399,4 до 399,8 эВ. В то же время координация лиганда ионами Cu (II) приводит к отрицательному химическому сдвигу линий O1*s* с 532,2 до 531,5 эВ. Таким образом, образование комплекса сопровождается незначительным смещением электронов от атома азота на металлический центр с выраженным акцептированием электронов атомами кислорода.

В РФЭ спектре основного уровня Cu2$p_{3/2}$ для мономерного комплекса [Cumsalphen] наряду с основной линией 935,2 эВ, соответствующей согласно данным, приведенным в работе [16], двухвалентному состоянию меди, регистрируются два малоинтенсивных пика при энергии связи 933,5 и 937,0 эВ. Наличие указанных компонент в спектре Cu2$p_{3/2}$, а также отрицательный химический сдвиг линий O1*s*, скорее всего, обусловлены межмолекулярным взаимодействием стекингового типа, характерным для кристаллического состояния комплекса [Cumsalphen]. Возможность подобного взаимодействия, установленная для комплексов Cu(II) с основаниями Шиффа [14; 15], может приводить к образованию димерных структур с межмолекулярными связями Cu-O-Cu за счет акцептирования электронов металлического центра атомом кислорода, входящим в другой мономерный фрагмент.

В табл. 2 приведены данные по РФЭ спектрам поли-[Cumsalphen] в окисленной и восстановленной формах. По сравнению с исходным комплексом [Cumsalphen] в указанных спектрах появляются дополнительные линии, обусловленные появлением в полимерной фазе хиноидных фрагментов, ионов фонового электролита, а также молекул растворителя. При протекании процессов окисления или восстановления зарядовое состояние металлического центра не изменяется.

Таблица 2

Энергии связи 1*s*- и 2*p*-электронов и атомные концентрации элементов мономера поли-[Cumsalphen] окисленной и восстановленной форм, определенные по данным РФЭ спектров

Элемент, линия	Поли-[Cumsalphen] *Red*		Поли-[Cumsalphen] *Ox*	
	E_c, эВ	*C*, %	E_c, эВ	*C*, %
C1*s*	285,0	28,55	285,0	26,81
	286,2	19,02	286,3	23,48
	287,0	9,75	287,7	4,58
	288,3	2,44		
	289,4	1,5	289,3	1,88
	290,8	1,29		
O1*s*	531,8	2,83	531,8	3,93
	533,5	21,37	533,3	24,14
N1*s*	399,8	3,29	399,9	3,02
	401,9	0,83	401,0	0,74
	403,1	0,42	403,2	0,81
Cu2$p_{3/2}$	935,4	1,62	935,5	1,54
	937,2	0,08	937,1	0,07
Cl2$p_{3/2}$	208,5	3,39	208,6	4,45
	209,7	0,67	209,3	0,48

Для окисленной и восстановленной форм полимера, а также исходного мономерного комплекса энергия связи линии Cu2$p_{3/2}$ практически неизменна и составляет примерно 935,4 эВ. В то же время, при окислении поли-[Cumsalphen] наблюдается положительный химический сдвиг линии C1*s* и уменьшение энергии связи O1*s*-электронов на величину 0,2 эВ. Положительный химический сдвиг линии C1*s* указывает на участие атомов углерода в делокализации положительного заряда. Таким образом, зарядовое состояние металлического центра при переходе полимера из окисленного состояния в восстановленное остается неизменным, что формально характеризует данный процесс как лиганд-центрированный.

Повышенное содержание хлора в окисленной форме полимера по сравнению с восстановленной является косвенным доказательством внедрения в полимер при окислении дополнительного количества противоионов, что необходимо для выполнения условия электронейтральности.

Воздействие рентгеновского излучения в процессе регистрации РФЭ спектров приводит к вероятному частичному разрушению перхлорат-ионов, о чем свидетельствует наличие двух компонент в спектре Cl2$p_{3/2}$.

На рис. 2 (кривая *1*) представлена экспериментальная спектральная зависимость оптической плотности образцов металлополимерных пленок группы А (толщина — 1 мкм), полученных при нормальных условиях. Анализ результатов изучения оптических характеристик близких по свойствам полимеров [12] показывает, что начальный участок спектра отвечает процессу переноса электронов с *d*-орбитали металлического центра мономерной молекулы на π-разрыхляющие орбитали лиганда основания Шиффа [6].

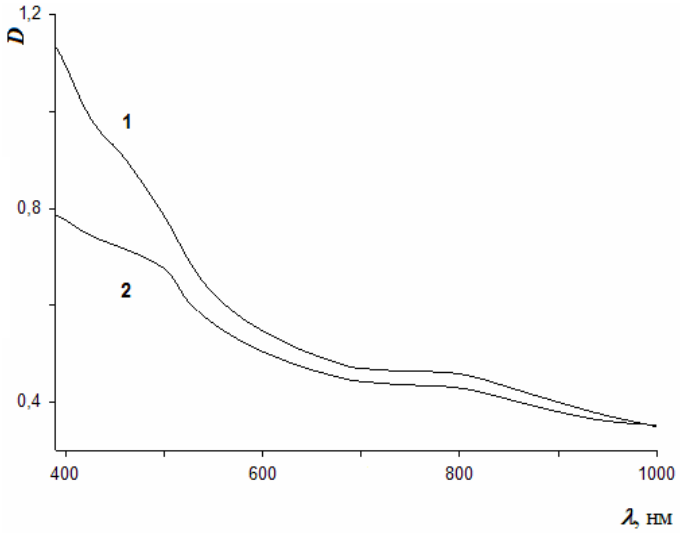


Рис. 2. Спектральная зависимость оптической плотности до и после термической обработки (T = 335 К) образца А — *1* и *2* соответственно

Полоса λ=700–900 нм, в которой происходит наиболее интенсивное поглощение, связана с активацией локализованных катион-радикальных фрагментов и делокализацией электронов на несколько мономерных фрагментов.

Предварительная выдержка образцов указанной группы при T = 335 К в течение 20 минут приводит к уменьшению значения параметра D (рис. 2, кривая *2*), более сильно выраженному в коротковолновой области видимого спектра. Оптическое возбуждение в диапазоне λ = 400–500 нм, по-видимому,

приводит к уменьшению сопряжений в π-π-связях и к дополнительному взаимодействию между цепями полимера и, как следствие, к вторичному структурированию полимерной пленки.

Оптические спектры для образцов пленок группы В (толщина — 1,5 мкм) (рис. 3, кривая *1*), измеренные при нормальных условиях, характеризуются наличием двух основных областей: спада зависимости $D(\lambda)$ до λ = 700 нм и участка с выраженным максимумом в области, примыкающей к ближнему инфракрасному диапазону. Интерпретация полученных результатов в данном случае аналогична предыдущей.

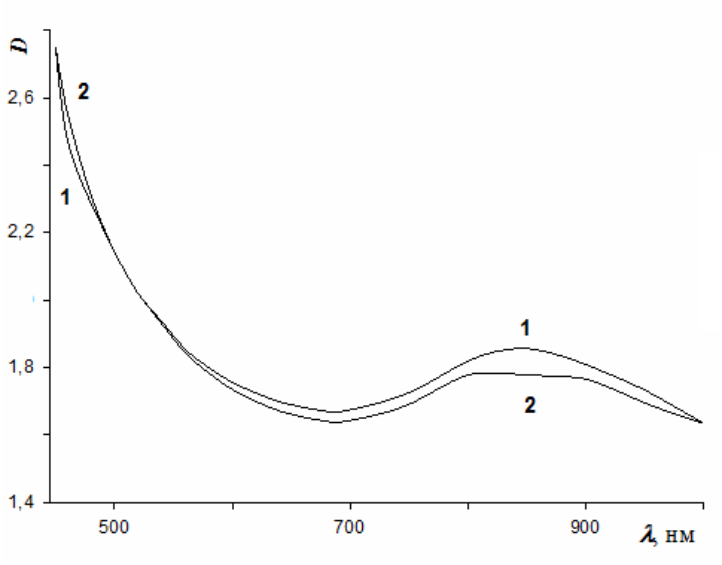


Рис. 3. Спектральная зависимость оптической плотности до и после термической обработки (T = 335 К) образца В — *1* и *2* соответственно

После предварительной термической обработки исследуемых полимерных образцов при Т=335 К (рис. 3, кривая *2*) на начальном участке исследуемого интервала длин волн λ = 450–550 нм не наблюдается значительного изменения оптической плотности. Область спектра при λ > 550 нм характеризуется некоторым уменьшением значения указанного параметра по сравнению с величиной, определенной при нормальных условиях. Как показывают полученные данные, наибольшее влияние термообработка образцов оказывает на результат измерений в длинноволновой области спектра.

На рис. 4 представлены спектры оптической плотности образцов группы А, предварительно выдержанных при различных напряженностях электрического поля. В области λ = 380–650 нм имеет место увеличение параметра D, более заметное для больших значений прикладываемого к образцам напряжения. Предварительный электрический тренинг полимерных пленок приводит к повышению эффективности π-π-сопряжений и соответственно к дополнительному трансформированию структуры. Одновременно в объеме происходит уменьшение концентрации катион-радикалов и, следовательно, повышение делокализации электронной плотности. В области длин волн λ = 650–1000 нм не наблюдается существенного влияния полевой обработки на характер поведения спектральной зависимости.

Воздействие электрического поля до проведения оптических измерений оказывает меньшее влияние на поведение спектральной зависимости $D(\lambda)$ об-

разцов полимера группы В (рис. 5). При λ > 700 нм наблюдается некоторое уменьшение значений D с увеличением напряженности электрического поля.

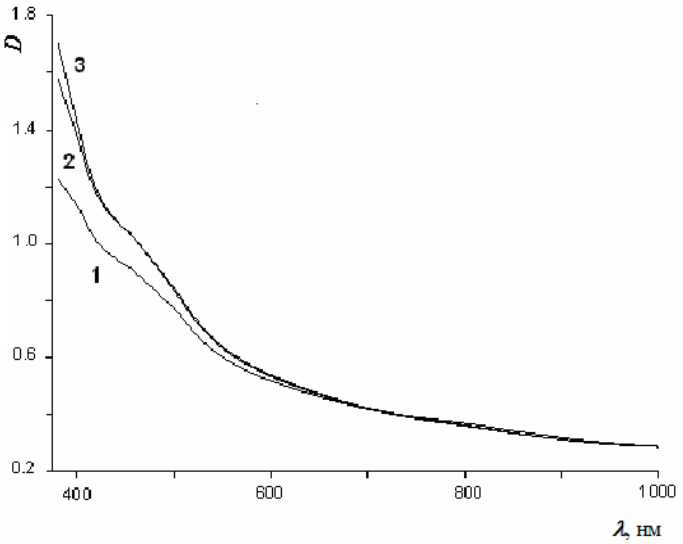


Рис. 4. Спектральная зависимость оптической плотности после обработки образца А в электрическом поле напряженностью $E_1<E_2<E_3$ — кривые *1*, *2* и *3* соответственно

С учетом зависимости $D = \lg(1/T)$, где T — коэффициент пропускания, связь между коэффициентом поглощения и оптической плотностью может быть установлена из выражения

$$\alpha = 2{,}3(D/l), \tag{1}$$

где l — толщина полимерной пленки.

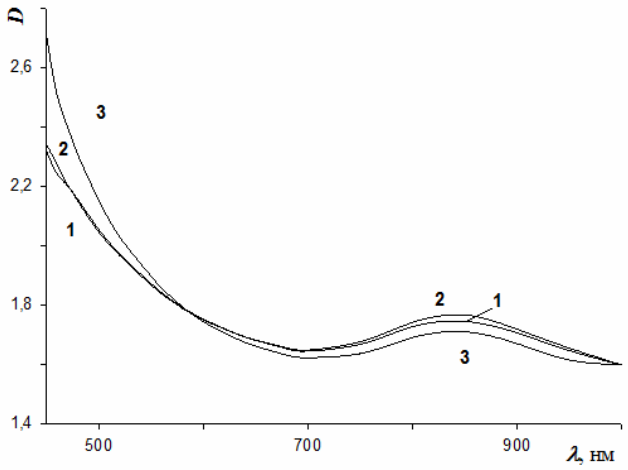


Рис. 5. Спектральная зависимость оптической плотности после обработки образца В в электрическом поле $E_1< E_2< E_3$ — *1*, *2* и *3* соответственно

В случае собственного межзонного поглощения, когда энергия фотона превышает ширину запрещенной зоны E_g, длинноволновая граница спектра, как известно, определяется условием

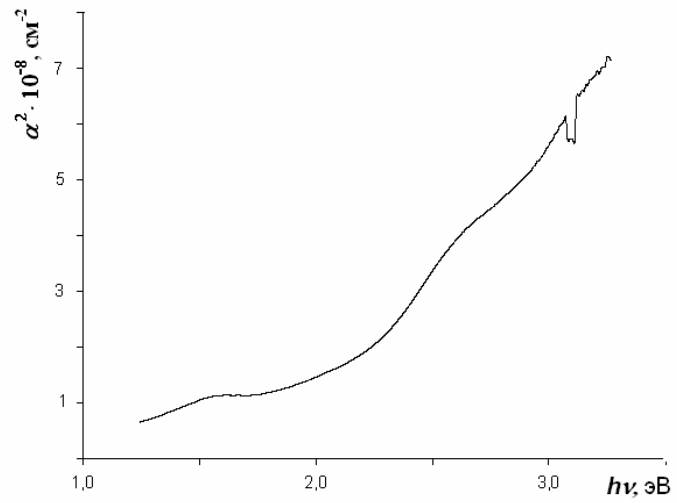
$$\lambda_{\text{гр}} = hc/E_g, \tag{2}$$

а коэффициент поглощения света для прямых переходов из валентной в зону проводимости в рамках модели Тауца [18] находится из выражения

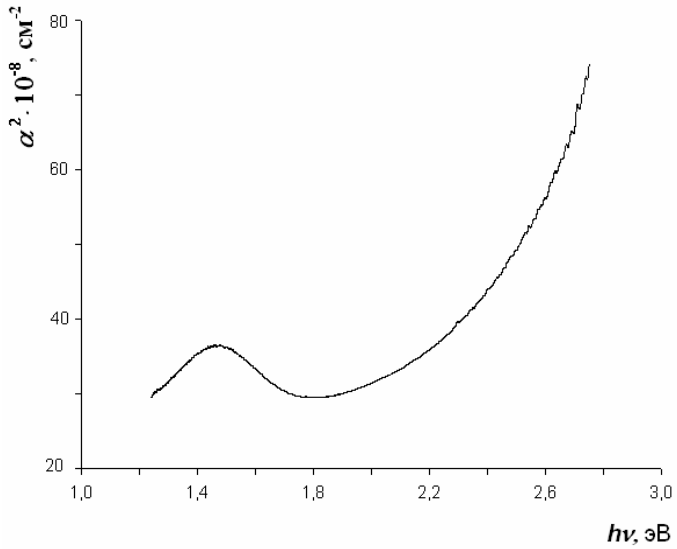
$$\alpha(\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2}, \tag{3}$$

где B — коэффициент пропорциональности, значение которого определяется экстраполяцией при обработке полученных спектров в координатах $\alpha^2 = f(h\nu)$.

Наличие линейного участка на зависимости $\alpha^2 = f(h\nu)$ (рис. 6) в области собственного поглощения позволяет получить значение оптической ширины запрещенной зоны, при этом оптические переходы являются прямыми и разрешенными.



а)



б)

Рис. 6. Зависимость $\alpha^2 = f(h\nu)$ при нормальных условиях для образцов групп А и В — *а* и *б* соответственно

Проведенные расчеты показывают, что предварительная термическая обработка образцов обусловливает уменьшение ширины запрещенной зоны E_g в интервале значений 1,9–1,8 эВ и 2,0–1,9 эВ для образцов групп А и В соответственно. Снижение значений E_g является более заметным для образцов первой группы.

Предварительная обработка металлополимерных структур в электрическом поле меньшей напряженности до проведения цикла оптических измерений приводит к увеличению ширины запрещенной зоны для образцов группы А и к уменьшению значения указанного параметра для образцов группы В (рис. 7).

В дальнейшем, с увеличением напряженности поля электрического тренинга, происходит возрастание значений E_g, более существенное для образцов группы В.

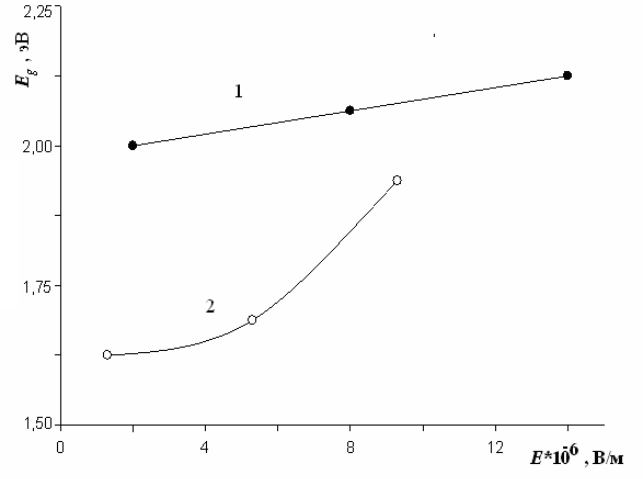


Рис. 7. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от напряженности электрического поля для образцов А (*1*) и В (*2*)

Таким образом, влияние внешних факторов — температуры и электрического поля — на оптические свойства исследуемых образцов поли-[Cumsalphen] может обусловливать дополнительное структурирование металлополимерной пленки, приводящее к вероятному модифицированию π-π-сопряжений в системе химической связи, пространственного распределения электрической плотности и к соответствующему варьированию значения ширины запрещенной зоны.

Полученные данные могут быть полезны при изучении других металлополимерных соединений, отличных по архитектуре и составу.

Авторы признательны проф. А. В. Щукареву (университет г. Умео, Швеция) за помощь в регистрации и обработке РФЭ-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аванесян В. Т., Бордовский Г. А., Пучков М. Ю., Шагисултанова Г. А.* Особенности процесса электропереноса в редокс-полимерной структуре на основе комплекса Ni(II) // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Физика. 2008. Т. 48. № 9. С. 35–43.

2. *Аванесян В. Т., Борисов А. Н., Михайленко Е. С., Пучков М. Ю.* Оптическое поглощение в наноструктурированных полимерах на основе переходных металлов // Труды X Международной конференции. Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. Ульяновск, 2008. С. 74–75.

3. *Аванесян В. Т., Вовк Г. В., Пучков М. Ю., Шагисултанова Г. А.* Электрофизические свойства полимеров на основе комплексов Ni(II) // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2008. Т 50. № 9. С. 1–5.

4. *Аванесян В. Т., Пучков М. Ю., Шагисултанова Г. А.* Characterization and conductivity study of [NiSalen] polymer complex // Материалы III Международной конференции по физике электронных материалов ФИЭМ'08. Калуга, 2008. С. 101–104.

5. *Борисов А. Н., Щукарев А. В., Шагисултанова Г. А.* О новом проводящем полимере на основе комплекса Cu(II) с N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)-1,3-пропилендиамином // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 7. С. 1147–1154.

6. *Копылов В. Б., Сергеев Е. В.* Термоэволюция химической структуры и свойства оксидов кремния // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. № 6. С. 881–887.

7. *Нефедоров В. И.* Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия // М.: Знание, 1983. 65 с.

8. *Попеко И. Э., Васильев В. В., Тимонов А. М., Шагисултанова Г. А.* Электрохимическое поведение комплексов палладия (II) с основаниями Шиффа и синтез смешанновалентного комплекса Pd (II) — Pd [IV] // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. № 4. С. 933–938.

9. *Семенистая Т. В., Шагисултанова Г. А.* Синтез новых комплексов Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) и электропроводных фоточувствительных полимеров на их основе // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 456–460.

10. *Тимонов А. М., Васильева С. В.* Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образовательный журнал. Т. 6. № 3, 2000. С. 33–39.

11. *Шагисултанова Г. А., Кузнецова Н. Н.* Механизм электрохимического синтеза электропроводящих и фотоактивных полимеров на основе комплекса переходных металлов // Координационная химия. 2003. Т. 29. № 10. С. 760.

12. *Шагисултанова Г. А.* Синтез и свойства полимерных частично-окисленных комплексов никеля, палладия и платины с тетрадентатными основаниями Шиффа // Теоретическая и экспериментальная химия. 1991. Т. 3. С. 300–338.

13. *Шагисултанова Г. А., Щукарев А. В., Семенистая Т. В.* Возможности метода РФЭ-спектроскопии при изучении строения и свойств полимеров на основе комплексных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 991–1004.

14. *Boca R., Elias H., Haase W., et al.* Spectroscopic and magnetic properties and structure of a five-coordinate, O_2-binding cobalt(II) Schiff base complex and of the copper(II) analogue // Inorganica Chimica Acta. 1998. V. 278. № 2. P. 127–135.

15. *Green M., Tasker P. A.* New macrocyclic complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) // Inorganica Chimica Acta. 1971. V. 5. № 1. P. 65–69.

16. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // Ed. Jill Chastein, USA: Perkin-Elmer Corp., 1992. 261 p.

17. *Hurrel H. C., Abruna H. D.*, Redox Conduction in Electropolymerized Films of Transition Metal Complexes of Os, Ru, Fe and Co // Inorganic Chemistry. 1990. V. 29. P. 736–741.

18. *Tauc J.* In Optical Properties of Solids, Edited by F. Abeles. North. Holland, Amsterdam. 1970. 277 p.

19. *Vilas-Boas M., Freire C, de Castro B., Christensen P. A., Hillman A. R.* New Insights into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived from [Ni(salen)] // Inorganic Chemistry. 1997. № 36. P. 4919.

REFERENCES

1. *Avanesjan V. T., Bordovskij G. A., Puchkov M. Ju., Shagisultanova G. A.* Osobennosti processa elektroperenosa v redoks-polimernoj strukture na osnove kompleksa Ni(II) // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Fizika. 2008. T. 48. № 9. S. 35–43.

2. *Avanesjan V. T., Borisov A. N., Mihajlenko E. S., Puchkov M. Ju.* Opticheskoe pogloschenie v nanostrukturirovannyh polimerah na osnove perehodnyh metallov // Trudy X Mezhdu-narodnoj konferencii. Opto-, nanoelektronika, nanotehnologii i mikrosistemy. Ul'janovsk. 2008. S. 74–75.

3. *Avanesjan V. T., Vovk G. V., Puchkov M. Ju., Shagisultanova G. A.* Elektrofizicheskie svojstva polimerov na osnove kompleksov Ni(II) // Vysokomolekuljarnye soedinenija. Ser. A. 2008. T 50. № 9. S. 1–5.

4. *Avanesjan V. T., Puchkov M. Ju., Shagisultanova G. A.* Characterization and conductivity study of [NiSalen] polymer complex // Materialy III Mezhdunarodnoj konferencii po fizike jelektronnyh materialov FIJEM'08. Kaluga, 2008. S. 101–104.

5. *Borisov A. N., Schukarev A. V., Shagisultanova G. A.* O novom provodaschem polimere na osnove kompleksa Cu(II) s N,N'-bis(3-metoksisaliciliden)-1,3-propilendiaminom // Zhurnal prikladnoj himii. 2009. T. 82. № 7. S. 1147–1154.

6. *Kopylov V. B., Sergeev E. V.* Termoevolucija himicheskoj struktury i svojstva oksidov kremnija // Zhurnal obschej himii. 2008. T. 78. № 6. S. 881–887.

7. *Nefedorov V. I.* Rentgenoelektronnaja i fotoelektronnaja spektroskopija // M.: Znanie, 1983. 65 s.

8. *Popeko I. Je., Vasil'ev V. V., Timonov A. M., Shagisultanova G. A*. Elektrohimicheskoe povedenie kompleksov palladija (II) s osnovanijami Shiffa i sintez smeshanno-valentnogo kompleksa Pd (II) — Pd [IV] // Zhurnal neorganicheskoj himii. 1990. T. 35. № 4. S. 933–938.

9. *Semenistaja T. V., Shagisultanova G. A.* Sintez novyh kompleksov Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) i elektroprovodnyh fotochuvstvitel'nyh polimerov na ih osnove // Zhurnal neorganicheskoj himii. 2003. T. 48. № 4. S. 456–460.

10. *Timonov A. M., Vasil'eva S. V.* Elektronnaja provodimost' polimernyh soedinenij // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. T. 6. № 3, 2000. S. 33–39.

11. *Shagisultanova G. A., Kuznecova N. N.* Mehanizm elektrohimicheskogo sinteza elektroprovodjaschi fotoaktivnyh polimerov na osnove kompleksa perehodnyh metallov // Koordinacionnaja himija. 2003. T. 29. № 10. S. 760.

12. *Shagisultanova G. A*. Sintez i svojstva polimernyh chastichno-okislennyh kompleksov nikelja, palladija i platiny s tetradentatnymi osnovanijami Shiffa // Teoreticheskaja i eksperimental'naja himija. 1991. T. 3. S. 300–338.

13. *Shagisultanova G. A., Schukarev A. B., Semenistaja T. B.* Vozmozhnosti metoda RFE-spektroskopii pri izuchenii stroenija i svojstv polimerov na osnove kompleksnyh soedinenij perehodnyh metallov s osnovanijami Shiffa // Zhurnal neorganicheskoj himii. 2005. T. 50. № 6. S. 991–1004.

14. *Boca R., Elias H., Haase W., et al*. Spectroscopic and magnetic properties and structure of a five-coordinate, O2-binding cobalt(II) Schiff base complex and of the copper(II) analogue // Inorganica Chimica Acta. 1998. V. 278. № 2. P. 127–135.

15. *Green M., Tasker P. A.* New macrocyclic complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) // Inorganica Chimica Acta. 1971. V. 5. № 1. P. 65–69.

16. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // Ed. Jill Chastein, USA: Perkin-Elmer Corp., 1992. 261 r.

17. *Hurrel H. C., Abruna H. D.* Redox Conduction in Electropolymerized Films of Transition Metal Complexes of Os, Ru, Fe and Co // Inorganic Chemistry. 1990. V. 29. P. 736–741.

18. *Tauc J.* In Optical Properties of Solids, Edited by F. Abeles. North. Holland, Amsterdam. 1970. 277 r.

19. *Vilas-Boas M., Freire S, de Castro V., Christensen R. A., Hillman A. R*. New Insights into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived from [Ni(salen)] // Inorganic Chemistry. 1997. № 36. P. 4919.