

5. Skljarov E. V. Interpretatsija geohimicheskikh dannyh: Ucheb. posobie / Pod red. E. V. Skljarova. M: Internet Inzhiniring, 2001. 288 s.
6. Sokolova E. A. Paleookeanologicheskije rekonstrukcii Tihogo okeana dlja kontsa pozdnego mela (maastriht) po planktonnym foraminiferam. M.: VINITI, 1998. № 1351. V. 98. 174 s.
7. Sokolova E.A. Evoljutsija klimaticheskikh zon v maastrihte po planktonnym foraminiferam // Dokl. Akad. nauk. 1999. T. 367. № 1. S. 99–101.
8. Adatte T., Keller G., Burns S., Stoykova K. H., Ivanov M. I., Vangelov D., Kramar U., Stube D. Paleoenvironment across the Cretaceous-Tertiary transition in eastern Bulgaria // Geological Society of America Special Paper. 2002. P. 231–251.
9. Alvarez W., and Lowrie W. Upper Cretaceous paleomagnetic stratigraphy at Moria (Umbrian Apennines, Italy): Verification of the Gubbio section. Geophys. J. R. Astron. Soc. 1978. № 55. P. 1–17.
10. Christensen L., Fregerslev S., Simonsen A., Thiede J. Sedimentology and depositional of lower Danian fish clay from Stevns Klint // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 1975. Vol. 22/03. P. 193–217.
11. Herm D. Mikropalaontologisch-stratigraphische Untersuchungen in Kreide-flysch zwischen Deva und Zurnaya (Prov. Guipuzcoa, Nordspanlen). Deutsch. Geol. Ges. ZeUschr., Jahrg, 1965. № 15. P. 277–348.
12. Monechi S. Upper Cretaceous and Early Tertiary nannoplankton from the Scaglia Umbra Forma tion (Gubbio, Italy). Riv. Itai. Paleont. 1977. № 83. P. 759–802.
13. Monechi S., and Thierstein H. R. in press. Late Cretaceous-Paleogene nannofossil and magnetostratigraphic correlation in the Umbrian Apennines. Mar. Micropaleontol, 1977.
14. Percival S. F., Fischer A. G., Changes in Calcareous Nonplankton in the Cretaceous-Tertiary Biotic Crisis at Zumaya, Spain, // Evolutionary Theory, Volume 2 : January 1977 — December 1977. P. 1–35.
15. Swain T. Plant-animal coevolution: a synoptic view of paleozoic and esozoic / J. B. Harborne (ed.), Biochemical aspects of plant and animal co-evolution. Academic Press, Inc., New York. 1978. P. 1–19.
16. United Nations Environment Programme World Conservation Monitoring Centre (UNEP-WCMC), World Atlas of Biodiversity: Earth's Living Resources for the 21st Century. University of California Press, 2002.

М. П. Карушев, А. М. Тимонов

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРОВОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

(Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-00609)

*Приведены результаты исследования электрохимического окисления комплексов никеля с основаниями Шиффа ($[Ni(Schiff)]$) в ацетонитрильном растворе с использованием методов быстрой циклической вольтамперометрии на микроэлектроде, циклической вольтамперометрии и электрохимической кварцевой микрогравиметрии. Установлено, что первой стадией окислительной полимеризации комплексов $[Ni(Schiff)]$ является образование на поверхности электрода многослойных электроактивных структур, имеющих стековое строение. При последующем окислении происходит «сшивка» стеков за счет образования углерод-углеродных связей через *p*-положение фенильных колец лигандов молекул комплекса. Перенос заряда в пленках *poly*- $[Ni(Schiff)]$ осуществляется как между полимерными цепями (по стекам), так и вдоль полимерных цепей. Определены способы влияния на степень полимеризации и пути переноса заряда в полимерных комплексах никеля с основаниями Шиффа.*

Ключевые слова: основания Шиффа, проводящие полимеры, микроэлектроды.

ELECTROACTIVE MATERIALS ON THE BASIS OF SCHIFF BASE NICKEL COMPLEXES: FORMING AND CONDUCTIVITY MECHANISMS

Electrochemical oxidation of [Ni(Schiff)] (Schiff = tetradentate Schiff bases) in acetonitrile solution was investigated using fast microelectrode cyclic voltammetry, cyclic voltammetry and in situ electrochemical quartz crystal microbalance. Integration of data from used techniques revealed that (a) formation of multilayer conductive stacked structures [Ni(Schiff)]_n on the electrode surface at open circuit potential is the first stage of oxidative polymerization; (b) electrochemical polymerization consists of [Ni(Schiff)] stacked molecules cross-linking through p-position of the phenyl rings; (c) the charge transfer in poly-[Ni(Schiff)] complexes occurs both through inter-chain and intra-chain pathways; (d) the ways of influencing the length of the conjugated chain and charge transfer path in the poly-[Ni(Schiff)] complexes are established.

Keywords: Schiff bases, conductive polymers, microelectrodes.

Функциональные материалы, получаемые при электрохимическом окислении комплексов переходных металлов с тетраденатными основаниями Шиффа ([M(Schiff)]), активно исследуются рядом научных групп вследствие перспективности их применения в энергозапасующих устройствах [14; 15; 17]. В частности, предметом дискуссий являются строение и механизм электронной проводимости материалов. Две основных модели, представленные в литературе [5; 7], рассматривают указанные соединения как типичные органические сопряженные полимеры со связью углерод-углерод между фрагментами (рис. 1, а), либо как стековые супрамолекулярные структуры, в которых отдельные фрагменты связаны друг с другом донорно-акцепторными и межмолекулярными взаимодействиями (рис. 1б). Согласно первой модели электронная проводимость соединений осуществляется за счет переноса электрона по системе сопряженных связей в полимерной цепи; во второй модели рассматривается движение электрона по стеку от одного металлического центра к другому.

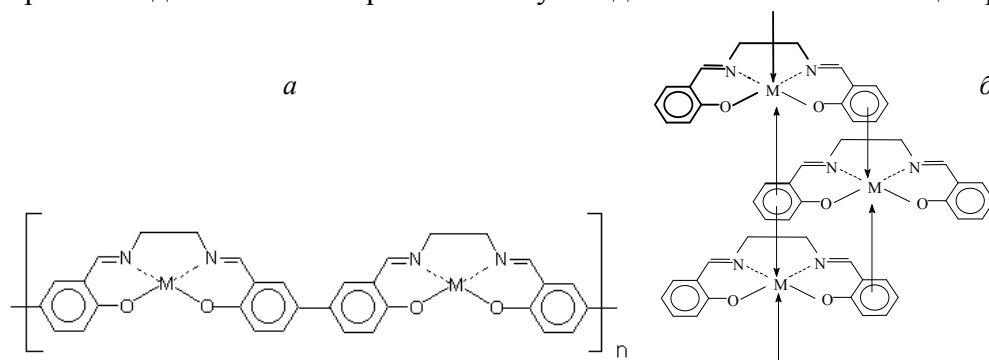


Рис. 1. Модели строения материалов [M(Schiff)]_n:
а — цепочечная и б — стековая

Цель настоящей работы состояла в получении дополнительных сведений о строении и механизме проводимости материалов [M(Schiff)]_n за счет направленного синтеза исходных соединений, строение которых способствовало бы объединению фрагментов в цепочечную или стековую структуры. Для исследования образующихся соединений были использованы методы скоростной микроэлектродной вольтамперометрии, циклической вольтамперометрии и *in situ* электрохимической кварцевой микрогравиметрии.

В качестве исходных соединений для получения электроактивных материалов в данной работе были использованы комплексные соединения никеля (II) с основаниями Шиффа, строение которых представлено на схеме 1 и в табл. 1.

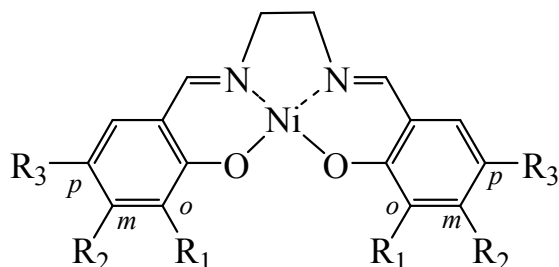


Схема 1

Таблица 1

Названия и обозначения комплексов никеля, содержащих различные заместители

R ₁	R ₂	R ₃	Название	Обозначение
H	H	H	N,N'-этилен-бис(салицилидениминато)никель (II)	[Ni(Salen)]
OCH ₃	H	H	N,N'-этилен-бис(3-метоксисалицилидениминато)никель (II)	[Ni(3-MeOSalen)]
H	OCH ₃	H	N,N'-этилен-бис(4-метоксисалицилидениминато)никель (II)	[Ni(4-MeOSalen)]
H	H	OCH ₃	N,N'-этилен-бис(5-метоксисалицилидениминато)никель (II)	[Ni(5-MeOSalen)]
H	H	Br	N,N'-этилен-бис(5-бромсалицилидениминато)никель (II)	[Ni(5-BrSalen)]
OCH ₃	H	Br	N,N'-этилен-бис(3-метокси-5-бромсалицилидениминато)никель (II)	[Ni(3-MeO-5-BrSalen)]

Общая методика синтеза исходных комплексов [M(Schiff)] представлена в работе [9] и основана на конденсации бензальдегида и его производных с этилендиамином с последующей комплексацией получающегося лиганда. Использованные бензальдегид, 3-метоксибензальдегид, 4-метоксибензальдегид, 5-метоксибензальдегид, 5-бромбензальдегид, 3-метокси-5-бромбензальдегид и этилендиамин были приобретены в компании Aldrich и использованы без дополнительной очистки. Идентификация комплексов проводилась методом ЯМР ¹H на приборе фирмы Jeol 400 MHz (Япония) в CDCl₃.

Для приготовления фоновых растворов использовали тетрафтороборат тетраэтиламония (Et₄N)BF₄ (Aldrich, 98%), перекристаллизованный из смеси изопропанола и воды. Перед приготовлением растворов соли сушили при 125 °C в течение 12 часов в инертной атмосфере. Растворитель — ацетонитрил (АН) (Криохром, марка 0).

Для проведения хроновольтамперометрических измерений использовался компьютеризированный комплекс на основе потенциостата Р-30I (Elins). Исследования проводились в экранированной герметичной трехэлектродной ячейке. Рабочие электроды: макроэлек-

трод — стеклографитовый диск диаметром 3 мм BASi MF 2012 (площадь поверхности — 0.07 см^2), микроэлектрод — стеклографитовый диск диаметром 11 мкм BASi MF-2007 (площадь поверхности — $0.95 \times 10^{-6} \text{ см}^2$). Перед экспериментом поверхность рабочего электрода полировали с помощью алмазных порошков с размерами частиц 3 и 1 мкм (BASi PK-4 polishing kit), промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Электродом сравнения служил неводный электрод MF-2062 (BASi) — Ag^+/Ag в 0.1 моль/л $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4/\text{AN}$. Потенциал электрода сравнения составляет +0.34 В относительно хлорсеребряного электрода, заполненного насыщенным водным раствором хлорида натрия. Все потенциалы приведены по отношению к данному хлорсеребряному электроду.

Установка для микрогравиметрических исследований включала в себя комплекс QCM100 Quartz Crystal Microbalance Analog Controller, QCM25 Crystal Oscillator (Stanford Research Systems, USA) и потенциостат Epsilon2 (BASi). Изменение частоты колебаний кристалла (собственная резонансная частота 5 МГц) вследствие изменения массы полимера на электроде фиксировалось автоматически с помощью частотомера Metex MXC 1600 (Korea). Держатель с рабочим электродом помещался в герметичную стеклянную ячейку объемом 100 мл. В качестве рабочего электрода выступал кварцевый пьезокристалл с напыленным на него слоем платины (площадь рабочей поверхности электрода — 1.37 см^2). Вспомогательный электрод — пластина из стеклоуглерода размером $10 \times 30 \text{ мм}$, электрод сравнения — MF-2062 (BAS, USA) — Ag^+/Ag в 0.1M $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4/\text{AN}$.

Исследование адсорбции комплексов [Ni(Schiff)] на поверхности электрода

Адсорбция исходных соединений на поверхности электрода является важной стадией процесса формирования электроактивных материалов $[\text{M}(\text{Schiff})]_n$. В недавних исследованиях процессов адсорбции комплексов $[\text{M}(\text{Schiff})]$ на углеродных материалах [1; 2; 3], проведенных в нашей лаборатории, было установлено следующее: комплексы $[\text{M}(\text{Schiff})]$ прочно сорбируются на поверхности углеродного материала, полученные значения энергии Гиббса процесса адсорбции свидетельствуют о наличии хемосорбции; для ряда комплексов $[\text{M}(\text{Schiff})]$ обнаружено наличие полислойной адсорбции; адсорбционные слои остаются прочно связанными с поверхностью после извлечения электрода из раствора мономера, промывки растворителем и сушки; существует взаимосвязь между структурой адсорбционных слоев и свойствами образующихся полимеров.

Для исследования адсорбированных мономерных комплексов электрохимическими методами в данной работе был выбран метод вольтамперометрии на микроэлектродах. Уменьшение линейных размеров рабочей поверхности электродов до микрометров позволяет проводить вольтамперометрические измерения на больших по сравнению с макроэлектродами скоростях развертки потенциала вследствие малых значений токов, протекающих на таких электродах. Значительное сокращение временной шкалы вольтамперометрического эксперимента уменьшает толщину диффузионного слоя — части приэлектродного пространства, из которой молекулы деполяризатора могут продиффундировать к электроду за время эксперимента. Если на электроде наблюдается сильная положительная адсорбция, при высоких скоростях развертки основной вклад в вольтамперометрический отклик начинает вносить вещество, адсорбированное на электроде.

Токи, протекающие при окислении/восстановлении адсорбированных комплексов на микроэлектроде, на порядок превосходят токи окисления/восстановления раствора ферроцена той же концентрации, что и раствор мономерного комплекса, в котором проводился эксперимент (рис. 2). Значения токов окисления/восстановления комплексов, адсорбированных на микроэлектроде, линейно зависят от скорости развертки потенциала в диапазоне

скоростей 100–2000 В/с. Эти факты позволяют утверждать, что в таких условиях на электродах устанавливается режим тонкослойной вольтамперометрии [4], причем электроактивным веществом является адсорбированный на поверхности микроэлектрода мономерный комплекс.

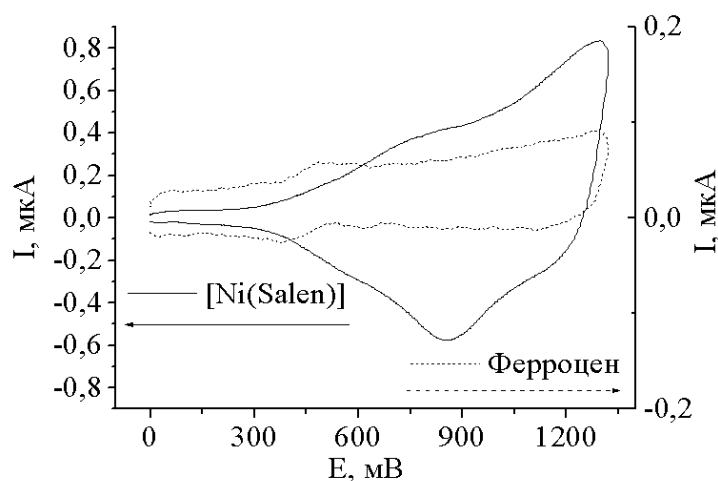


Рис. 2. Первые циклы вольтамперограмм на микроэлектродах, помещенных в растворы 1×10^{-3} М. [Ni(Salen)] (сплошная линия) и 1×10^{-3} М ферроцена (пунктир) в 0,1 М Et_4NBF_4 в АН, через 5 минут после погружения электрода в раствор. Скорость развертки потенциала 500 В/с

Из подобных вольтамперограмм можно рассчитать количество электричества, необходимое в каждом случае на восстановление адсорбированных структур, и поверхностные избытки веществ на поверхности электрода (табл. 2). Отметим, что процесс окисления/восстановления рассматриваемых комплексных соединений в указанной области потенциалов является одноэлектронным [16].

Таблица 2

Поверхностные избытки (Γ) комплексов никеля на стеклографитовом микроэлектроде

Комплекс	$\Gamma \times 10^6$, моль/м ²
[Ni(Salen)]	42
[Ni(3-MeOSalen)]	92
[Ni(4-MeOSalen)]	35
[Ni(5-MeOSalen)]	19
[Ni(5-BrSalen)]	3
[Ni(3MeO-5-BrSalen)]	9

Рассчитанный поверхностный избыток при монослойном заполнении поверхности при условии, что молекула комплекса плоско располагается на поверхности, составляет 3×10^{-6} моль/м². Полученные значения поверхностных избытков указывают на полислойную адсорбцию большинства изученных комплексов на поверхности стеклографита. Более низкие количества адсорбированного вещества характерны для комплексов, имеющих заместители в *p*-положении, по всей видимости, за счет увеличения линейных размеров молекулы и менее плотной упаковки молекул на поверхности.

С учетом плоского строения молекул комплексов $[Ni(\text{Schiff})]$, а также данных работ [1; 2; 3], наиболее вероятно, что самоорганизующиеся полислоистые осадки на поверхности стеклографитового электрода имеют структуру, приведенную на рис. 3, а.

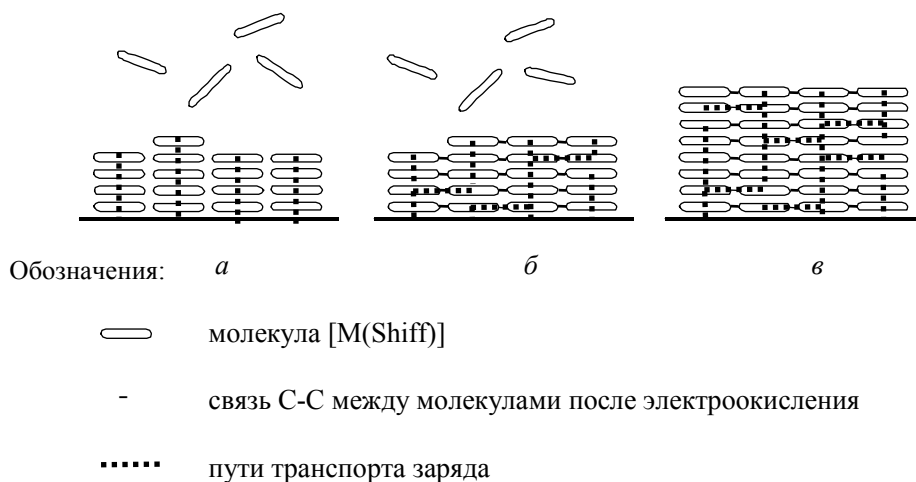


Рис. 3. Стадии образования полимерного комплекса:
a — образование самоорганизующихся полислоистых структур при адсорбции исходных комплексов на поверхности электрода; *б* — формирование полимерной структуры; *в* — сформированная полимерная пленка на поверхности электрода

Электрохимическая полимеризация комплексов $[Ni(\text{Schiff})]$ на поверхности электрода

Рассмотрим процесс образования пленки $[M(\text{Schiff})]_n$ на поверхности макроэлектрода в растворе, содержащем исходные соединения $[M(\text{Schiff})]$. При погружении электрода в раствор на его поверхности также происходит образование адсорбционных полислоистых структур (рис. 3, а). При приложении внешнего потенциала в режиме вольтамперометрии в диапазоне от 0 до +1.3 В при небольших скоростях развертки наблюдаются вольтамперограммы, аналогичные приведенным на рис. 4.

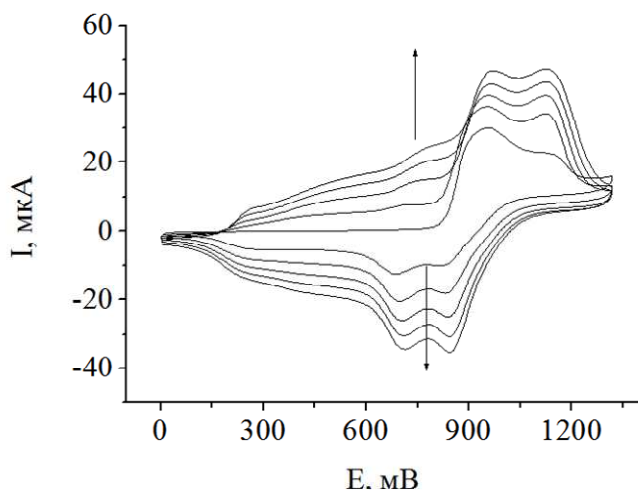


Рис. 4. Первые пять циклов вольтамперограмм, зарегистрированных на стеклографитовом электроде диаметром 3 мм, помещенном в раствор 1×10^{-3} М $[Ni(3\text{-MeOSalen})]$ в 0,1М Et_4NBF_4 в АН. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Токи окисления/ восстановления растут от первого цикла к пятому

Анодная часть первого цикла вольтамперограмм отражает процессы «сшивки» молекул, находящихся в расположенных рядом стеках адсорбированных веществ, а также — процесс электроокисления молекул, находящихся в растворе и на поверхности электрода (рис. 3, б). При этом вследствие небольших скоростей развертки потенциала и большей (по сравнению с микроэлектродом) толщины диффузионного слоя основной вклад в вольтамперометрический отклик вносят реакции вещества, диффундирующего из раствора. Анодные части последующих циклов сканирования потенциала отражают как окисление образовавшегося полимера, так и образование нового полимера из молекул исходного комплекса, диффундирующего из раствора. Увеличение токов катодных и анодных максимумов вольтамперограмм от цикла к циклу (рис. 4) свидетельствует об увеличении количества электроактивного полимера на электроде. Механизм электрохимической радикальной полимеризации по аналогии с многочисленными случаями полимеризации органических соединений [6] и данными по локализации заряда в аналогичных окисленных комплексах [12] может быть представлен схемой 2:

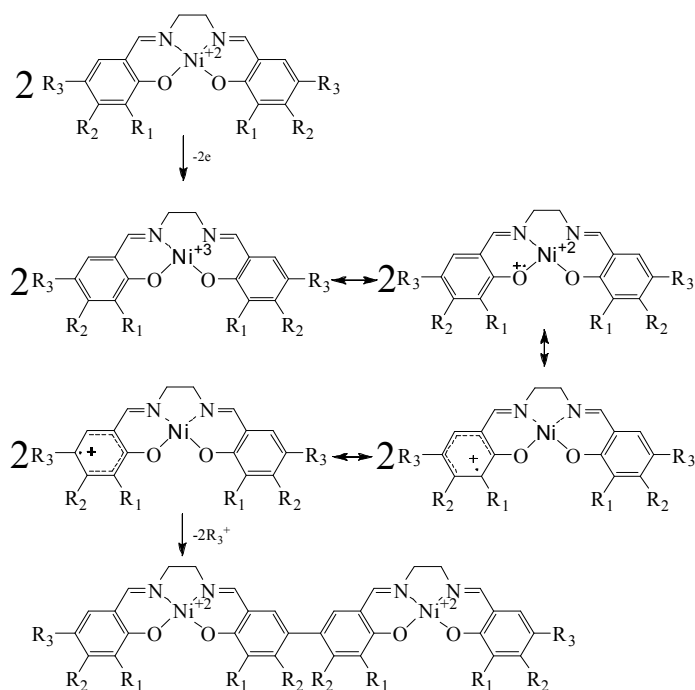


Схема 2

В соответствии со схемой 2, при подаче на электрод потенциала, превышающего потенциал жидкофазного окисления комплекса, происходит формирование полимерных пленок за счет образования новых С-С связей через *p*-положение бензольных колец лигандов между катион-радикалами, полученными электроокислением. Разумеется, что такой процесс возможен только в том случае, когда в *p*-положении отсутствует заместитель, прочно связанный с атомом углерода кольца. Исследованные нами комплексные соединения с заместителями в *p*-положении бензольного кольца лиганда можно разделить на две группы: с легко-(Br) и с трудно-(MeO) уходящими заместителями. Комплекс с метокси-заместителем не полимеризуется при электроокислении из раствора, комплекс с бром-замещенным лигандом подвергается полимеризации, однако выход по току этого процесса значительно меньше 100%.

Для комплексов, не имеющих заместителей в *p*-положении бензольного кольца лиганда, наблюдается выраженная аналогия в электрохимическом поведении адсорбционных самоорганизующихся структур и толстых полимерных пленок. Аналогия проявляется в близости положений и относительных величин максимумов вольтамперограмм, зарегистрированных на микроэлектроде с адсорбированным веществом и на макроэлектроде, покрытом полимерной пленкой (рис. 5).

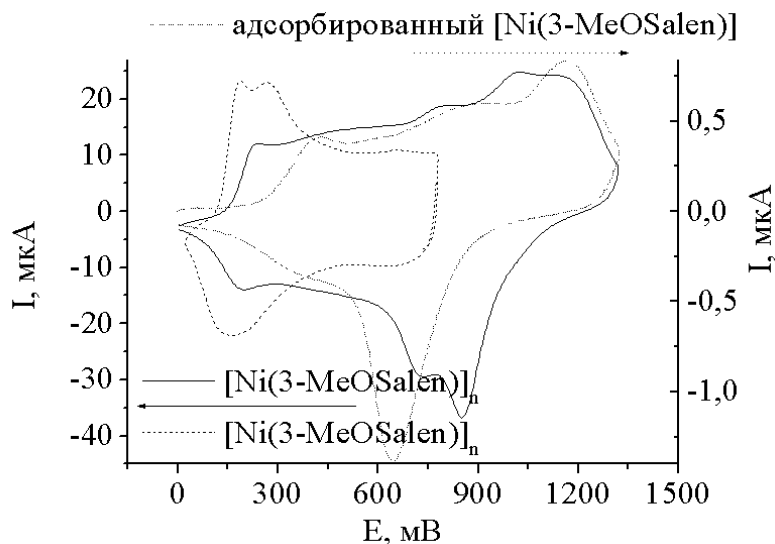


Рис. 5. Сплошная линия - вольтамперограмма полимерной пленки $[Ni(3-MeOSalen)]_n$, зарегистрированная на макроэлектроде в фоновом электролите — $0.1M Et_4BF_4$ в АН при скорости развертки 50 мВ/с ; пленка получена электрополимеризацией в циклическом режиме (5 циклов) в диапазоне $0-1,3В$ при скорости развертки 50 мВ/с в 1 мМ растворе $[Ni(3-MeOSalen)]$ в $0.1M Et_4BF_4/ АН$. Штриховая линия — вольтамперограмма полимерной пленки $[Ni(3-MeOSalen)]_n$, зарегистрированная на макроэлектроде в фоновом электролите — $0.1M Et_4BF_4$ в АН при скорости развертки 50 мВ/с ; пленка получена гальваностатической электрополимеризацией током 13 мкА/см^2 в течение 830 с . Пунктирная линия — вольтамперограмма $[Ni(3-MeOSalen)]$, адсорбированного на микроэлектроде в 1 мМ растворе, фоновый электролит — $0.1M Et_4BF_4$ в АН, скорость развертки 500 В/с

Наличие такой аналогии, очевидно, свидетельствует о том, что «сшивка» молекул отдельных стеков не приводит к значительным изменениям как химической природы электроактивной системы, так и механизма транспорта заряда в ней. Подобное может наблюдаться, например, в том случае, когда длина образующихся цепей невелика.

Полученные в данной работе экспериментальные данные позволяют проверить последнее предположение. В частности, с помощью метода *in-situ* кварцевой микрогравиметрии была проведена оценка числа электронов (Ne^-), необходимых для полимеризации, в расчете на один фрагмент полимера при циклической развертке потенциала. Метод позволяет определить количество электричества (Q), израсходованного на процесс полимеризации, и массу вещества, образовавшегося на электроде.

$$Ne^- = QM/F\Delta m,$$

где M — молекулярная масса фрагмента полимера; Δm — масса сформированного полимера после его восстановления в конце первого цикла.

Из механизма электроокислительной полимеризации (схема 2) можно установить зависимость между числом электронов, затраченных на полимеризацию в расчете на одну

молекулу мономера, и длиной цепи образующегося полимера (n): $Ne^- = \frac{2n-2}{n}$. Полученные результаты сведены в табл. 3 (столбцы второй и третий):

Таблица 3

**Число электронов, затраченных на полимеризацию
в расчете на одну молекулу мономера, и длина цепи образующегося полимера**

Комплекс	Полимеризация в вольтамперометрическом режиме		Полимеризация в гальваностатическом режиме	
	Ne^-	n	Ne^-	n
Ni(Salen)	1.5	4	0.8	1.7
Ni(3-MeO-Salen)	1.2	2,5	1.5	4
Ni(4-MeO-Salen)	0.9	1,8	—	—

Для тех мономерных комплексов, где полимеризация не осложнена наличием заместителей в p -положении бензольного кольца лиганда, длину цепи в рамках предложенной модели можно оценить в 2–4 фрагмента в зависимости от природы комплекса.

Традиционно для получения проводящих полимеров электроокислительной полимеризацией используют метод циклической развертки потенциала. Этот метод позволяет быстро получать пленки необходимой толщины, контролировать толщину и поведение полимера в процессе синтеза. Однако для изученных комплексных соединений характерны несколько близкорасположенных по потенциалам окислительно-восстановительных процессов различной природы, причем в процессе электроокислительной полимеризации все пики окисления, кроме первого пика первого цикла окисления, уже невозможно однозначно отнести либо к жидкофазному окислению мономерного комплекса из раствора, либо к окислению полимерной пленки, образующейся на электроде. В то же время нами показано, что и без приложения к системе внешнего потенциала (поляризации электрода) эти комплексы образуют электроактивные адсорбированные структуры.

Гальваностатическая полимеризация относительно небольшим током (для недопущения диффузионного перенапряжения) позволяет осуществить полимеризацию при минимальном потенциале.

Методом *in-situ* кварцевой микрогравиметрии был исследован процесс электрополимеризации малым током комплексов [Ni(Salen)] и [Ni(3-MeOSalen)], найдено количество электронов, затрачиваемое на полимеризацию, и рассчитана длина цепи полимеров полученных таким путем (табл. 3, столбцы четвертый, пятый).

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что гальваностатический метод позволяет получить поли-[Ni(3-MeOSalen)] с большей длиной цепи и поли-[Ni(Salen)] с меньшей длиной цепи по сравнению с полимерными пленками, полученными путем циклической развертки потенциала.

Сравнение полимерных комплексов с различной длиной цепи позволит яснее представить роль переноса заряда по цепи в саленовых полимерных комплексах никеля.

Транспорт заряда

Итак, первой ступенью формирования полимеров из изученных комплексных соединений является образование адсорбированных полислоев на поверхности электрода, при этом такие образования уже являются проводящими и электроактивными. Для формирова-

ния такой структуры на поверхности не требуется поляризация электрода, зарядовое состояние комплексов остается неизменным. Так как единственной силой, удерживающей молекулы мономера в таких структурах, является межмолекулярное взаимодействие, то и механизм транспорта заряда при окислении/восстановлении такой структуры может быть только межмолекулярным: перенос электрона по стеку (рис. 3, а).

Электроокислительная полимеризация приводит к образованию на поверхности электрода макроскопической полимерной пленки, количество электроактивного вещества значительно возрастает. Однако вольтамперометрические отклики толстой полимерной пленки, полученной электроокислительной полимеризацией, и адсорбированных полислоев мономерного комплекса аналогичны. Это позволяет предположить, что и в макроскопической полимерной пленке, образованной «сшивкой» мономеров через *p*-положение бензольных колец лиганда, транспорт заряда осуществляется не только и не столько внутри цепи (тем более что цепи имеют небольшую длину), но во многом по межмолекулярному (межцепочечному) механизму (рис. 3, в).

Предложенный способ регулирования длины цепи при электрополимеризации комплексов позволяет сравнить полимеры одной природы с различной длиной цепи и установить вклад внутрицепочечного механизма переноса заряда в общую проводимость полимеров.

При гальваностатической низкотоковой электрополимеризации комплекса [Ni(Salen)] образуется полимерная пленка, по данным микрогравиметрии обладающая значительно меньшей длиной цепи, чем полученная при более высоких потенциалах (табл. 3). При этом у полимера, полученного при гальваностатической полимеризации, наблюдается емкость в области более отрицательных потенциалов, чем у полученного циклической полимеризацией (при больших потенциалах) более высокомолекулярного полимера (рис. 6, кривые 1 и 3).

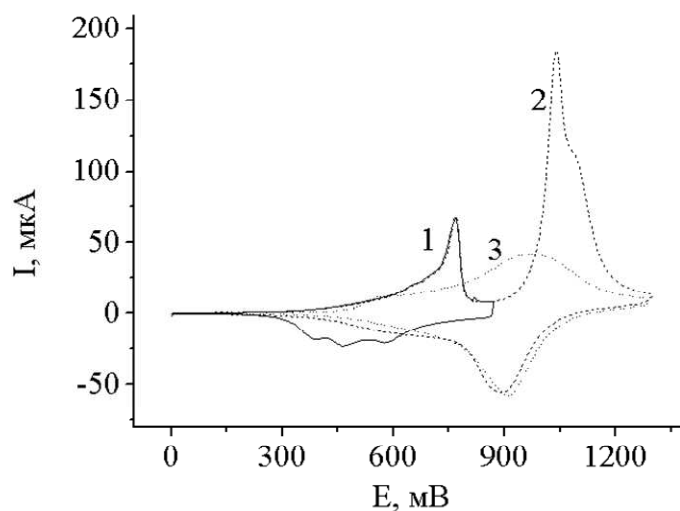


Рис. 6. Вольтамперограммы полимерной пленки [Ni(Salen)]_n, зарегистрированные на макроэлектроде в фоновом электролите 0.1 М Et₄BF₄ в АН при скорости развертки 50 мВ/с; пленка получена гальваностатической электрополимеризацией током 13 мкА/см² за 830 с в 1 мМ растворе [Ni(Salen)] в 0.1М Et₄BF₄/АН. 1 — 1-й цикл сканирования потенциала, диапазон 0 — 870 мВ; 2 — 2-й цикл, диапазон 0 — 1300 мВ, 3 — 3-й цикл, диапазон 0–1300 мВ

При развертке потенциала в более положительную область низкомолекулярный поли-[Ni(Salen)] необратимо окисляется (рис. 6, кривая 2), после чего исчезает емкость в области

300–500 мВ и вольтамперометрические отклики доокисленного полимера становятся аналогичными вольтамперометрическим откликам более высокомолекулярного полимера, полученного при вольтамперометрической полимеризации. Необратимое окисление можно объяснить «сшивкой» стеков между собой через *p*-положение лигандов — процессом, аналогичным полимеризации из раствора. Сдвиг потенциалов окисления/восстановления «сшитой» полимерной пленки в анодную область свидетельствует об ухудшении делокализации заряда при увеличении длины цепи для полимерного комплекса поли-[Ni(Salen)] [8]. Это можно объяснить тем, что для данного полимерного комплекса перенос заряда по цепи оказывается неэффективным, а происходящая в процессе «сшивки» реорганизация (уплотнение) полимера нарушает часть межцепочечных путей переноса заряда.

При гальваностатической низкотоковой электрополимеризации комплекса [Ni(3-MeOSalen)] образуется полимерная пленка, по данным микрогравиметрии обладающая большей длиной цепи, чем полученная в режиме вольтамперометрии. Окисление высокомолекулярной пленки поли-[Ni(3-MeOSalen)] начинается при более низких потенциалах, чем окисление низкомолекулярной пленки и адсорбированного мономера (рис. 5). Это свидетельствует о лучшей делокализации заряда в высокомолекулярной пленке по сравнению с низкомолекулярными [8].

Таким образом, для поли-[Ni(3-MeOSalen)] с увеличением длины цепи в пленке возрастает степень делокализации заряда внутри этой цепи. Транспорт заряда в поли-[Ni(3-MeOSalen)] с увеличением длины цепи становится преимущественно внутрицепочечным.

Различия в эффективности внутрицепочечного транспорта заряда между поли-[Ni(Salen)] и поли-[Ni(3-MeOSalen)] можно объяснить влиянием донорного заместителя в комплексе с *o*-замещенным лигандом. Для аналогичных мономерных комплексов в окисленном состоянии в литературе описаны многочисленные случаи валентного таутомеризма [11; 12; 13]. Зарядовое состояние центрального атома и локализация положительного заряда в таких комплексах зависят как от внешних условий (температура, наличие лигандов сильного поля в растворе, донорное число растворителя и т. д.), так и от природы заместителей в лигандах. Показано, что наличие донорных заместителей в таких комплексах способствует локализации положительного заряда в одном из лигандных колец [10]. В случае полимерных комплексов, связанных между собой С-С связью через *p*-положение лигандов, локализация заряда в лигандном кольце приводит к возможности транспорта заряда по цепи полимера. Именно для поли-[Ni(3-MeOSalen)] с донорным заместителем в *o*-положении лиганда мы обнаружили преобладание внутрицепочечного транспорта заряда. Для поли-[Ni(Salen)], не имеющего донорных заместителей в лигандах, вклад внутрицепочечного механизма транспорта заряда в проводимость полимера, по всей видимости, незначителен, и в окисленном состоянии комплекса заряд локализуется преимущественно на атоме никеля. Такая локализация заряда в окисленном комплексе приводит к преобладанию межцепочечного механизма транспорта заряда в полимерной пленке.

Выводы

- Обнаружена самоорганизация комплекса [Ni(Salen)] и его замещенных аналогов в полислоистые электропроводящие стековые структуры с межмолекулярным переносом заряда.
- При электроокислении стековых структур происходит формирование полимеров за счет образования новых ковалентных углерод-углеродных связей между лигандами комплексов в *p*-положении.
- В полимерных комплексах поли-[Ni(Schiff)] существует как межмолекулярный, так и внутрицепочечный перенос заряда.

- Донорный заместитель в *o*-положении фенильной части лиганда способствует де-локализации заряда по цепи полимера поли-[Ni(Schiff)].
- Показана возможность и установлены способы влияния на степень полимеризации и пути переноса заряда в полимерных комплексах никеля с основаниями Шиффа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев Б. Н., Положенцева Ю. А., Тимонов А. М. Адсорбция мономеров комплексов металлов с основаниями Шиффа, строение и свойства полимерной пленки, образующейся на поверхности графита // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2347–2352.
2. Афанасьев Б. Н., Положенцева Ю. А., Тимонов А. М. Изучение адсорбции комплексов железа с основаниями Шиффа на углеродных материалах // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2010. №8 (34). С. 31–40.
3. Афанасьев Б.Н., Положенцева Ю.А., Тимонов А.М. Изучение адсорбции на углеродных материалах комплекса никеля (II) с лигандом N,N'-этилен-бис(3-метоксисалицилиденимином) // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 10.
4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1984. 256 С.
5. Попеко И. Э., Васильев В. В., Тимонов А. М. Шагисултанова Г. А. Электрохимическое поведение комплексов палладия (II) с основаниями Шиффа и синтез смешанновалентного комплекса PdII — PdIV // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. № 4. С. 933.
6. Heinze J., Frontana-Urbe B. A., Ludwigs S. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts // Chem. Rev. 2010. № 110. P. 4724–4771.
7. Hoferkamp L. A., Goldsby K. A. Surface Modified Electrodes Based on Nickel(II) and Copper(II) Bis(salicylaldimine) Complexes // Chemistry of Materials. 1989. V. 1. P. 348.
8. Jiang X., Patil R., Harima Y., Ohshita J., Kunai A. Influences of self-assembled structure on mobilities of charge carriers in pi-conjugated polymers // The journal of physical chemistry B. 2005. V.109. № 1. P. 221–229.
9. Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki T. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzringe // Annal. Chim. 1933. Bd 503. P. 84.
10. Rotthaus O., Jarjayes O., Del Valle C. P., Philouze C., Thomas F. // Chemical Communications. 2007. № 1. P. 4462–4464.
11. Rotthaus O., Jarjayes O., Philouze C., Del Valle C. P., Thomas F. One-electron oxidized nickel(II) complexes of bis and tetra(salicylidene) phenylenediamine Schiff bases: from monoradical to interacting Ni(III) ions // Dalton Trans. 2009. P. 1792–1800.
12. Shimazaki Y., Tani F., Fukui K., Naruta Y., Yamauchi O. One-Electron Oxidized Nickel(II)-(Disalicylidene)diamine Complex: Temperature-Dependent Tautomerism between Ni(III)-Phenolate and Ni(II)-Phenoxy Radical States // Journal of the American Chemical Society. 2003. V. 125(35). P. 10512–10513.
13. Shimazaki Y., Yajima T., Tani F., Karasawa S., Fukui K., Naruta Y., Yamauchi O. Syntheses and Electronic Structures of One-Electron-Oxidized Group 10 Metal(II)-(Disalicylidene)diamine Complexes (Metal = Ni, Pd, Pt) // Journal of the American Chemical Society. 2007. № 129 (9). P. 2559–2568.
14. Timonov A., Logvinov S., Chepurnaya I., Kuznetsov V. New Redox Polymers for Modification of EDLC Electrodes // Proceedings of the 5-th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices. 2005. Florida: Redox Engineering LLC. P. 258–272.
15. Uchi H., Tamamitsu K., Suematsu S., Tsumeda S., Timonov A., Logvinov S., Shkolnik N., Kogan S. Electrode Material and Electrochemical Device // Japanese Patent 4783632. Japan Patent Office registered July 15, 2011.
16. Vilas-Boas M., Henderson M. J., Freire C., Hillman A. R., Vieil E. A Combined Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance Probe Beam Deflection (EQCM-PBD) Study of Solvent and Ion Transfers at a Poly[Ni(saltMe)]-Modified Electrode During Redox Switching // Chem. Eur. J. 2000. V.6. N.7. P. 1160.

17. Vilas-Boas M., Santos I. C., Henderson M. J., Freire C., Hillman A.R., Vieil E. Electrochemical Behavior of a New Precursor for the Design of Poly[Ni(salen)]-Based Modified Electrodes // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 18. P. 7460.

REFERENCES

1. Afanas'ev B. N., Polozhenceva Ju. A., Timonov A. M. Adsorbtsiya monomerov kompleksov metalov s osnovanijami Shiffa, stroenie i svojstva polimernoj plenki, obrazujushchejsja na poverhnosti grafita // *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2010. T. 84. № 12. S. 2347–2352.
2. Afanas'ev B. N., Polozhentseva Ju. A., Timonov A. M. Izuchenie adsorb-cii kompleksov zheleza s osnovanijami Shiffa na uglerodnyh materialah // *Izvestija Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo instituta (tehnicheskogo universiteta)*. 2010. №8 (34). S. 31–40.
3. Afanas'ev B. N., Polozhenceva Ju. A., Timonov A. M. Izuchenie adsorbtsii na uglerodnyh materialah kompleksa nikelja (II) s ligandom N,N'-etilen-bis(3-metoksisalicylidiminom) // *Zhurnal prikladnoj himii*. 2011. T. 84. № 10.
4. Galjus Z. *Teoreticheskie osnovy jelektrohimicheskogo analiza*. M.: Mir. 1984. 256 s.
5. Popeko I. Je., Vasil'ev V. V., Timonov A. M. Shagisultanova G. A. Elektrohimicheskoe povedenie kompleksov palladija (II) s osnovanijami Shiffa i sintez smeshannovalentnogo kompleksa PdII — PdIV // *Zhurnal neorganicheskoy himii*. 1990. T. 35. № 4. S. 933.
6. Heinze J., Frontana-Urbe B. A., Ludwigs S. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts // *Chem. Rev.* 2010. 110. P. 4724–4771.
7. Hoferkamp L. A., Goldsby K. A. Surface Modified Electrodes Based on Nickel(II) and Copper(II) Bis(salicylaldimine) Complexes // *Chemistry of Materials*. 1989. V. 1. P. 348.
8. Jiang X., Patil R., Harima Y., Ohshita J., Kunai A. Influences of self-assembled structure on mobilities of charge carriers in pi-conjugated polymers // *The journal of physical chemistry B*. 2005. V.109. № 1. P. 221–229.
9. Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki T. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvaleenzringe // *Annal. Chim.* 1933. Bd 503. P. 84.
10. Rotthaus O., Jarjayes O., Del Valle C. P., Philouze C., Thomas F. // *Chemical Communications*. 2007. 1. P. 4462–4464.
11. Rotthaus O., Jarjayes O., Philouze C., Del Valle C. P., Thomas F. One-electron oxidized nickel(II) complexes of bis and tetra(salicylidene) phenylenediamine Schiff bases: from monoradical to interacting Ni(III) ions // *Dalton Trans.* 2009. P. 1792–1800.
12. Shimazaki Y., Tani F., Fukui K., Naruta Y., Yamauchi O. One-Electron Oxidized Nickel(II)-(Disalicylidene)diamine Complex: Temperature-Dependent Tautomerism between Ni(III)-Phenolate and Ni(II)-Phenoxy Radical States // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. V. 125(35). P. 10512–10513.
13. Shimazaki Y., Yajima T., Tani F., Karasawa S., Fukui K., Naruta Y., Yamauchi O. Syntheses and Electronic Structures of One-Electron-Oxidized Group 10 Metal(II)-(Disalicylidene)diamine Complexes (Metal = Ni, Pd, Pt) // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. № 129 (9). P. 2559–2568.
14. Timonov A., Logvinov S., Chepurnaya I., Kuznetsov V. *New Redox Polymers for Modification of EDLC Electrodes* // *Proceedings of the 5-th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices*. 2005. Florida: Redox Engineering LLC. P. 258–272.
15. Uchi H., Tamamitsu K., Suematsu S., Tsumeda S., Timonov A., Logvinov S., Shkolnik N., Kogan S. Electrode Material and Electrochemical Device // Japanese Patent 4783632. Japan Patent Office registered July 15, 2011.
16. Vilas-Boas M., Henderson M. J., Freire C., Hillman A. R., Vieil E. A Combined Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance Probe Beam Deflection (EQCM-PBD) Study of Solvent and Ion Transfers at a Poly[Ni(saltMe)]-Modified Electrode During Redox Switching // *Chem. Eur. J.* 2000. V. 6. № 7. P. 1160.
17. Vilas-Boas M., Santos I. C., Henderson M. J., Freire C., Hillman A.R., Vieil E. Electrochemical Behavior of a New Precursor for the Design of Poly[Ni(salen)]-Based Modified Electrodes // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 18. P. 7460.