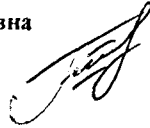


На правах рукописи

Васильева Светлана Викторовна



**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА**

(специальность 02.00.01 – Неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2000

Работа выполнена в Российском государственном педагогическом
университете имени А.И.Герцена

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Балашев Константин Павлович

Научный консультант: кандидат химических наук, доцент
Тимонов Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Афанасьев Борис Николаевич
кандидат химических наук, доцент
Борисов Алексей Николаевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный
Университет

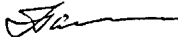
Защита диссертации состоится *27.06.2000г.* в *14⁰⁰* часов на заседании
Диссертационного Совета К 063.25.10 в Санкт-Петербургском
государственном технологическом Институте (Техническом университете)
по адресу: 198013, С.-Петербург, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского
государственного технологического Института (Технического
университета).

Замечания и отзывы по данной работе в 1 экземпляре, заверенные печатью,
просим направлять по адресу: 198013, С.-Петербург, Московский пр., 26,
Санкт-Петербургский государственный технологический Институт
(Технический университет), Ученый совет.

Автореферат разослан *26 мая 2000г.*

Ученый секретарь Диссертационного совета
К 063.25.10, к.х.н.



Н.С.Панина

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Химия проводящих полимерных соединений и возникшее на ее основе направление – молекулярная модификация электродных поверхностей – является бурно развивающейся областью современной химической науки. Интерес к редокс-полимерам на основе координационных соединений связан с целым рядом уникальных свойств, присущих этим веществам: векторной редокс-проводимости, электрохромизму, способности к селективному гетерогенному катализу (в т.ч. – к электрокатализу). Это позволяет рассматривать редокс-полимеры как перспективные материалы для создания новых каталитических систем, хемотронных, оптоэлектронных и сенсорных устройств. Настоящая работа на примере новой серии полимерных комплексов палладия и никеля с замещенными четырехдентатными основаниями Шиффа рассматривает вопросы взаимосвязи между строением и свойствами исходных мономерных комплексов и характеристиками конечных полимеров, создавая, таким образом, научную базу для направленного синтеза полимерных материалов с заранее заданными свойствами.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с координационным планом РАН по направлению «Неорганическая химия», Федеральной программой «Развитие фундаментального естественного образования» (направление 9.2. «Разработка научных основ неорганического материаловедения»), планом НИР РГПУ им. А.И.Герцена при поддержке Министерства общего и профессионального образования РФ (грант 97-0-9.2-88) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-03-32572).

Цель работы: установление закономерностей влияния природы металлического центра и лигандного окружения исходных соединений на механизм образования, структуру, устойчивость, электронную проводимость, оптические и электрохимические свойства конечных полимерных комплексов.

Научная новизна:

- впервые с использованием комплекса взаимодополняющих *in situ*-методов проведено систематическое исследование механизма образования, структуры, механизма редокс-процессов серии полимерных комплексов поли-[M(R-SalEn)] (M = Ni, Pd; R = CH₃O, H, Cl, Br; SalEn = N,N'-этиленбис(салицилиденминимато));

- дано обоснование направленного выбора состава исходных соединений [M(R-SalEn)], растворителя и условий формирования для получения редокс-полимеров с заданными свойствами, в т.ч. синтезирован полимерный комплекс поли-[Pd(CH₃O-SalEn)] с недостижимой ранее для редокс-полимеров электронной проводимостью.

Практическая значимость. Результаты работы могут быть использованы для направленной молекулярной модификации электродных поверхностей при создании электрокаталитических систем (окисление метанола и других органических субстратов, циклизация дигалогеноалканов), создании оптоэлектронных устройств (в том числе – управляемых электрическим сигналом фильтрующих и затворных устройств) и сенсорных элементов (количественное определение водорода и сероводорода).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм электроокисления комплексов $[M(R-SalEn)]$;
2. Механизм переноса заряда в полимерных комплексах поли- $[M(R-SalEn)]$;
3. Методология синтеза полимерных комплексов поли- $[M(R-SalEn)]$ с заранее заданными электрохимическими и оптическими свойствами.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на XVIII и XIX Чугаевских совещаниях по химии координационных соединений (Москва, 1996; Иваново, 1999), VI Международной конференции по химии платиновых металлов (Йорк, 1996), VII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 1998), Третьей международной научной конференции "Современные проблемы информатизации" (Воронеж, 1998), Конференции Американского Физического Общества (Атланта, 1999), L Конференции Международного Электрохимического Общества (Павиа, 1999).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 3 статьях и тезисах 7 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включает 38 рисунков и 9 таблиц; список цитированной литературы содержит 132 ссылки.

Основное содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности, научной и практической значимости выбранной темы работы, сформулированы основные цели исследования.

В первой главе (обзор литературы) приведена классификация типов проводящих полимерных соединений, применяющихся для молекулярной модификации электродов, рассмотрены основные модели описания процессов переноса заряда в них, дан критический анализ имеющихся данных по синтезу и исследованию свойств полимерных комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа, моделей их строения и проводимости. Показано, что к середине 90-х годов сформировались две

модели описания строения подобных полимеров: 1) модель, предусматривающая образование связей углерод-углерод между фенильными кольцами лигандов отдельных фрагментов полимерной цепи (Голдсби, Одебер, Кристенсен). В рамках этой модели полимеры рассматриваются как чисто поляронные проводники, в которых металл не участвует в процессе переноса заряда и не изменяет своего зарядового состояния; 2) модель, предусматривающая образование стековых полимерных комплексов (комплексов с переносом заряда), формирующихся за счет донорно-акцепторного взаимодействия между лигандом одного мономерного фрагмента и металлическим центром другого (Шагисултанова, Тимонов, Дам). Перенос заряда рассматривается в данном случае как электронный обмен между соседними металлическими центрами, осуществляющийся через посредство системы сопряженных связей лигандного окружения (редокс-проводимость).

Во второй главе дано описание методик синтеза и идентификации исходных соединений, применявшихся для получения полимерных комплексов (рис.1).

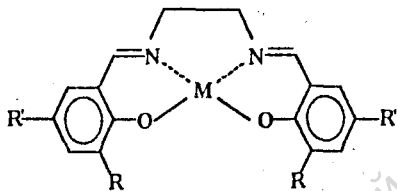


Рис.1. Исходные соединения

- M = Ni, Pd
 R, R' = H, - [M(SalEn)];
 R = OCH₃, R' = H, - [M(CH₃O-SalEn)];
 R = H, R' = Cl - [M(Cl-SalEn)];
 R = H, R' = Br - [M(Br-SalEn)]

В этой главе приведено также описание использованных в работе методов исследования: вольтамперометрии, электронной спектроскопии поглощения (в том числе - *in situ* с одновременной регистрацией электрохимических параметров и спектров поглощения как жидкофазных продуктов электрохимических реакций, так и полимерных комплексов на оптически прозрачных электродах), *in situ* лазерной эллипсометрии (эллипсометрические измерения проводились на скоростном Стокс-эллипсометре с миллисекундным временным разрешением на химическом факультете университета г.Ньюкасл, Англия), *in situ* инфракрасной спектроскопии (FTIRS) (ИК-исследования проводились с использованием спектрометра Bio-Rad FTS-60 на химическом факультете университета г.Ньюкасл, Англия), туннельной электронной микроскопии (исследования проводились на сканирующем туннельном микроскопе ИАП РАН РФ, г.Санкт-Петербург).

В третьей главе представлены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Механизм электроокисления комплексов $[M(R\text{-SalEn})]$

На рис.2 представлены типичные хроновольтамперограммы комплексов $[Ni(CH_3O\text{-SalEn})]$ (а), $[Ni(Br\text{-SalEn})]$ (б) и $[Pd(CH_3O\text{-SalEn})]$ (в), регистрация которых производилась при однократном циклическом сканировании потенциала от 0 В в анодную область. Электроокисление исходных комплексов, находящихся в растворенном состоянии, отражает анодная часть вольтамперограмм; при обратном сканировании потенциала протекают преимущественно твердофазные процессы восстановления полимерных комплексов, образовавшихся на поверхности электрода.

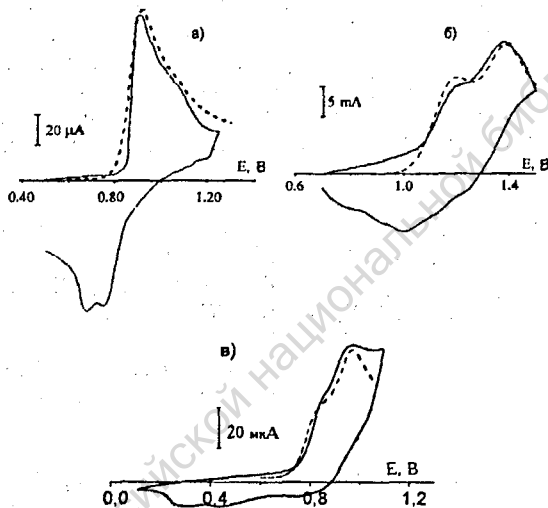


Рис. 2. Вольтамперограммы редокс-процессов с участием исследуемых комплексов (— эксперимент, - - - моделирование); Pt-электрод, площадь поверхности 0.28 cm^2 (а, б), 0.19 cm^2 (в), скорость сканирования потенциала $V_s=0.05 \text{ В/с}$. а) $[Ni(CH_3O\text{-SalEn})]$, фоновый электролит - $0.1M$ ТБАП в АН, концентрация комплекса $C_k=1 \text{ mM}$; б) $[Ni(Br\text{-SalEn})]$, фоновый электролит - $0.1M$ ТБАП в ДХМ, $C_k=0.4 \text{ mM}$; в) $[Pd(CH_3O\text{-SalEn})]$, фоновый электролит - $0.1M$ ТБАП в ДМФА, $C_k=1 \text{ mM}$;

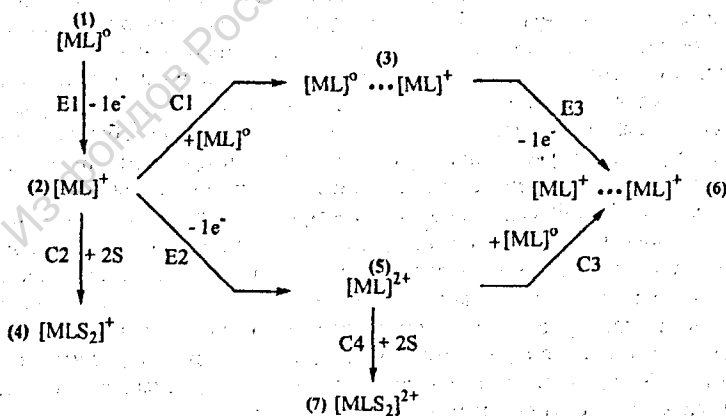
Общий вид анодных ветвей вольтамперограмм соответствует ЕСЕ (а) и ЕЕС (б, в) механизмам процессов электроокисления (Е - электрохимическая стадия, С - сопряженная с ней химическая реакция). В табл. 1 приведены потенциалы анодных максимумов

хроновольтамперограмм всех исследованных комплексов и индивидуальных лигандов.

На основе совместного анализа электрохимических и спектроскопических данных был предложен следующий общий механизм процессов, протекающих при электроокислении исследованных комплексов никеля и палладия с основаниями Шиффа:

Таблица 1. Потенциалы анодных максимумов вольтамперограмм исследуемых комплексов и лигандов (скорость изменения потенциала 0.05 В/с)

Комплекс, лиганд	Константа Тафта заместителя	E_{p1}^* , В	E_{p2}^* , В	Растворитель
[Ni(CH ₃ O-SalEn)] [Pd(CH ₃ O-SalEn)] (CH ₃ O-SalEnH ₂)	-0.24	0.92 0.825	1.08 0.96	Ацетонитрил
		0.94		
[Ni(SalEn)] [Pd(SalEn)] (SalEnH ₂)	0	1.05 0.96	1.07 1.05	Ацетонитрил
		1.05		
[Ni(Br-SalEn)] [Pd(Br-SalEn)] (Br-SalEnH ₂)	0.23	1.2 1.15	1.38 1.21	Ацетон
		1.25		
[Ni(Cl-SalEn)] [Pd(Cl-SalEn)] (Cl-SalEnH ₂)	0.23	1.18 1.15	1.37 1.22	Ацетон
		1.30		



Первой стадией собственно электрохимического процесса является одноэлектронное окисление исходных комплексов — E1. В случае комплексов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ перенос первого электрона происходит с преимущественно лиганд-центрированных орбиталей; в случае комплексов $[\text{Ni}(\text{Cl,Br-SalEn})]$ и комплексов палладия — с преимущественно металл-центрированных орбиталей. Это подтверждается следующими экспериментальными данными:

1) анализ электронных спектров поглощения комплексов никеля показал, что в роли высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) в этом случае выступает смешанная π -d орбиталь, причем доля участия ПЗМЛ состояния увеличивается в ряду комплексов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})] < [\text{Ni}(\text{SalEn})] < [\text{Ni}(\text{Cl,Br-SalEn})]$. Также, согласно данным электронной спектроскопии, при переходе к комплексам палладия происходит изменение природы ВЗМО на преимущественно металл-центрированную d-p-орбиталь, что является отражением более эффективного взаимодействия 4d-орбиталей палладия и π -орбиталей лиганда (приводящего, в свою очередь, к возрастанию степени смешивания металл- и лиганд-центрированных орбиталей по сравнению с аналогичными комплексами никеля);

2) согласно данным, приведенным в табл.1, потенциал первого анодного максимума вольтамперограммы комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ близок к потенциалу максимума волны окисления соответствующего лиганда; в случае $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ потенциалы максимумов волн окисления комплекса и лиганда совпадают; и, наконец, в случае комплексов $[\text{Ni}(\text{Cl,Br-SalEn})]$ и всех комплексов палладия потенциалы анодных максимумов окисления лигандов близки к значениям потенциалов вторых анодных максимумов комплексов. Потенциалы максимумов, относимых к переносу электрона с преимущественно лиганд-центрированных орбиталей, закономерно смещаются в анодную область с увеличением констант Тафта заместителей, отражающих их электронодонорные и электроноакцепторные свойства. При этом по сравнению с комплексами никеля соответствующие анодные максимумы вольтамперограмм комплексов палладия смещены в более отрицательную область, что является отражением увеличения эффективности окислительных процессов и стабилизации высшей степени окисления в рядах аналогичных соединений Ni, Pd и Pt. Отмеченное выше возрастание степени смешивания металл- и лиганд-центрированных орбиталей в комплексах палладия по сравнению с комплексами никеля проявляется в том, что имеет место больший сдвиг потенциалов анодных максимумов, отражающих перенос электрона с преимущественно металл-центрированных орбиталей, при изменении электронодонорных свойств заместителей в структуре лигандов.

Первичный продукт электроокисления (2) в дальнейшем может участвовать в четырех параллельных процессах C1, C2 и E2, эффективность протекания каждого из которых зависит от природы

металла, лиганда и растворителя.

Первым из упомянутых процессов является бимолекулярная реакция координации исходного комплекса к соединению (2) с образованием соединения (3), которое далее подвергается одноэлектронному окислению (E3), приводящему к получению конечного полимерного комплекса (6). Наиболее эффективно эти процессы протекают в случае комплексов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ в ацетонитрильном фоновом растворе вследствие высокой электронной плотности на лиганде, что облегчает протекание стадии C1. Необходимость участия орбиталей металла в описанном процессе и, более того – необходимость изменения зарядового состояния металла, подтверждается тем, что при электроокислении индивидуальных лигандов, а также комплексов $[\text{Zn}(\text{SalEn})]$ и $[\text{Cd}(\text{SalEn})]$, в которых металл имеет только одно возможное зарядовое состояние, образования полимерных комплексов не происходит.

Вторым из протекающих процессов с участием соединения (2) является еще один акт одноэлектронного окисления – E2 – с последующей координацией к образуемому соединению (5) молекулы исходного комплекса (1). Результатом протекания этих процессов является образование конечного продукта (6). Все закономерности, наблюдающиеся при изменении природы металла (повышение энергии ВЗМО, увеличение эффективности перехода к высшим степеням окисления, увеличение диффузности редокс-орбиталей) позволяют на основании теории внешнесферного переноса электрона предполагать увеличение констант скорости процессов электроокисления комплексов палладия по сравнению с комплексами никеля. Преимущественное возрастание скоростей электрохимических стадий по отношению к скоростям сопряженных химических процессов приводит к тому, что наиболее эффективным механизмом протекания суммарного процесса для комплексов палладия является EEC механизм. Также путь E1-E2-C3 является характерным и для комплексов $[\text{Ni}(\text{Cl,Br-SalEn})]$ в фоновом растворе на основе дихлорметана вследствие понижения скорости реакции C1 из-за сравнительно низкой электронной плотности на лиганде в результате внедрения в его структуру электроноакцепторных заместителей.

Важно отметить, что в комплексах $[\text{M}(\text{Cl,Br-SalEn})]$ пара-позиция бензольного кольца лиганда, по которой предположительно должна возникать C-C связь между фрагментами полимера (модель Голдсби и др.), блокирована заместителями. Тем не менее, в ходе данной работы обнаружено образование полимеров поли- $[\text{M}(\text{Cl,Br-SalEn})]$, что является дополнительным доказательством их стекового строения.

Процессы образования полимеров поли- $[\text{M}(\text{R-SalEn})]$ на поверхности электрода были также изучены методом *in situ* эллипсометрии при одновременной регистрации вольтамперограмм окисления комплексов и эллипсометрических параметров системы раствор/полимер/электрод. Показано, что образование полимера на поверхности электрода происходит

лишь при достижении потенциалов, соответствующих второй ступени электроокисления комплексов, что подтверждает предложенный механизм процессов.

Природа используемого растворителя влияет на возможность протекания процесса электроокисления исследуемых комплексов по альтернативному направлению, не приводящему к получению полимерных пленок: E1-C2 для комплексов никеля и E1-E2-C4 для комплексов палладия. Значительное повышение способности растворителя к координации при переходе к диметилформамиду способствует стабилизации продуктов электроокисления в виде инертных октаэдрических комплексов (4) и (7) соответственно. Различие между комплексами никеля и палладия в данном процессе состоит в том, что в случае комплексов никеля путем координации двух молекул растворителя стабилизируется продукт одноэлектронного окисления (формально Ni(III)), тогда как для комплексов палладия более эффективным оказывается стабилизация продукта двухэлектронного окисления (формально Pd(IV)). Отсутствие на поверхности электрода полимера после электроокисления комплексов в ДМФА подтверждается микроскопическими наблюдениями поверхности и отсутствием на вольтамперограммах катодных волн.

На основе предложенного механизма и определенных экспериментально параметров с помощью электрохимического симулятора было осуществлено компьютерное моделирование процессов электроокисления; во всех случаях между экспериментальными и рассчитанными вольтамперограммами наблюдалось хорошее соответствие (рис. 2).

Процессы формирования полимерных соединений полн-[M(R-SalEn)].

Формирование полимерных соединений может осуществляться в двух режимах: динамическом и статическом.

Динамический режим предусматривает образование полимеров при циклическом изменении потенциала рабочего электрода в пределах от 0 В до 1.1 – 1.3 В в растворах исходных комплексов. На рис. 3 в качестве примера представлен ряд вольтамперограмм, полученных в растворе комплекса [Ni(Br-SalEn)].

Увеличение токов анодных и катодных максимумов вольтамперограмм отражает рост на электроде полимерного соединения. Сравнительный анализ вольтамперограмм, полученных в растворах комплексов, и вольтамперограмм соответствующих полимеров показывает:

1) при полимеризации комплексов никеля и палладия в каждом последующем цикле наблюдается смещение анодных максимумов вольтамперограмм в отрицательную область. В случае комплексов никеля наибольшее смещение наблюдается для максимумов, соответствующих переносу электрона с преимущественно

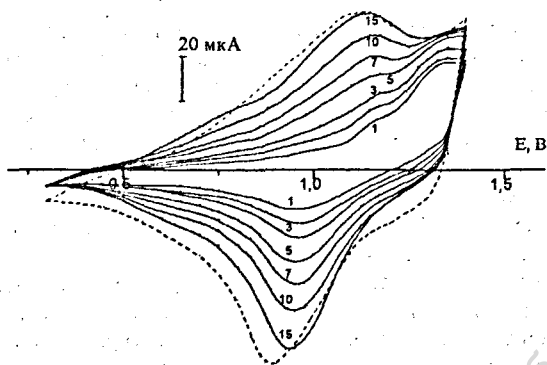


Рис.3. Формирование полимерного соединения при сканировании потенциала Pt-электрода (0.38 см^2) в 0.4 мМ растворе комплекса $[\text{Ni}(\text{Br-SalEn})]$ в ДХМ (фоновый электролит – 0.1 М ТБАП), $V_s = 0.05 \text{ В/с}$; цифрами обозначены последовательные циклы. Пунктир – вольтамперограмма поли- $[\text{Ni}(\text{Br-SalEn})]$ в фоновом растворе.

лиганд-центрированных орбиталей. Данный факт может быть объяснен тем, что при электрополимеризации комплексов никеля взаимодействие с поверхностью электрода осуществляется в основном за счет орбиталей лигандов. Для комплексов палладия при электрополимеризации в первую очередь облегчается перенос электрона с преимущественно металл-центрированных орбиталей, что проявляется в более значительном смещении в отрицательную область первых анодных максимумов, а также в менее значительном (по сравнению с комплексами никеля) смещении вторых анодных максимумов, соответствующих переносу электрона с орбиталей, локализованных преимущественно на лиганде; 2) также как и в растворах комплексов, на вольтамперограммах полимерных соединений наблюдается смещение максимумов, соответствующих переносу электрона с преимущественно лиганд-центрированных орбиталей, в положительную область с увеличением констант Тафта заместителей. В случае полимеров на основе комплексов никеля максимумы, соответствующие переносу электрона с преимущественно металл-центрированных орбиталей, мало зависят от природы лигандного окружения. В случае же пленок на основе комплексов палладия вследствие большей степени смешивания металл- и лиганд-центрированных орбиталей максимумы, соответствующие переносу электрона с преимущественно металл-центрированных орбиталей, также

смещаются в положительную область с увеличением констант Тафта заместителей;

3) сравнение разности потенциалов пиков катодных и анодных максимумов показывает, что в случае комплексов палладия процессы переноса электрона с преимущественно металл-центрированных орбиталей более обратимы, чем в случае комплексов никеля. Это указывает: а) на правильность сделанного предположения о больших константах скорости процессов переноса электрона с преимущественно металл-центрированных орбиталей в случае комплексов палладия по сравнению в комплексами никеля; б) в целом на большую роль металлического центра в процессах переноса заряда в случае комплексов палладия.

Статический режим заключается в формировании полимерного соединения при постоянном потенциале накопления E_n . С целью определения оптимального потенциала накопления (при котором скорость роста полимера максимальна) и изучения основных закономерностей процесса формирования полимерных соединений поли-[M(R-SalEn)] были исследованы зависимости количества полимера на поверхности электрода от потенциала и времени формирования (τ_n). Количество полимера на поверхности электрода характеризовалось величиной количества электричества Q (мкКул/см²), затрачиваемого на окисление и восстановление вещества. Оптимальные значения потенциалов накопления определялись по максимумам зависимостей $Q=f(E_n)$, имеющих восходящие и нисходящие ветви. Участок роста Q при увеличении потенциала отражает увеличение скорости процессов электроокисления комплексов, снижение количества электричества после достижения оптимального потенциала формирования свидетельствует о потере электроактивности полимеров в результате протекания процессов необратимого окисления. Влияние природы лиганда в данном случае проявляется в закономерном смещении оптимальных значений E_n в положительную область с увеличением констант Тафта заместителей; при этом количества полимеров, полученных на основе комплексов с электроноакцепторными заместителями в лиганде, значительно ниже количеств полимеров на основе комплексов с электронодонорными заместителями вследствие сравнительно малой электронной плотности на лиганде.

Полученные оптимальные значения потенциалов накопления полимеров подтверждены эллипсометрическими исследованиями: установлено, что при оптимальных E_n действительно происходит наиболее быстрый рост полимеров.

Кинетика роста полимерных соединений на поверхности электрода при оптимальных значениях потенциалов накопления была исследована электрохимическими методами и методом *in situ* эллипсометрии. Показано, что во всех случаях кинетические зависимости являются линейными, при этом скорости роста полимеров поли-[M(CH₃O-SalEn)] и поли-[M(SalEn)] близки между собой и в 5 раз превышают скорость роста

полимеров поли-[M(Cl,Br-SalEn)]. С использованием вращающегося дискового электрода было установлено, что лимитирующей стадией процессов формирования первой группы полимеров является транспорт исходных комплексов к электроду, в то время как образование полимеров второй группы, содержащих в структуре лиганда электроноакцепторные заместители, протекает без диффузионного контроля и характеризуется замедленностью электрохимических стадий.

Редокс-процессы в полимерных соединениях [M(R-SalEn)].

Исследуемые полимерные комплексы на поверхности инертного электрода могут существовать в окисленном ($0.8\text{В} < E < 1.3\text{В}$ в зависимости от природы комплекса), восстановленном ($E < 0.3\text{В}$) и промежуточном (частично-окисленном) состояниях. Переход полимера из восстановленного в окисленное состояние сопровождается диффузией заряд-компенсирующих анионов в полимер из фонового раствора и наоборот при обратном процессе. Во всех рассмотренных случаях процессы окисления и восстановления полимерных соединений [M(R-SalEn)] в фоновом растворе протекают в двух режимах:

1) при низких скоростях сканирования потенциала ($V_s = 0.01, 0.02 \text{ В/с}$) и в случае тонких пленок (до $\tau_n = 6$ мин. во всем диапазоне изменения V_s) имеет место режим полного окисления и восстановления полимерного соединения в каждом цикле сканирования потенциала - так называемый режим тонкослойной вольтамперометрии. Этот режим характеризуется линейной зависимостью токов пиков вольтамперограмм от скорости сканирования потенциала и независимостью Q от V_s . Данные, полученные в этом режиме, могут быть использованы для оценки толщины пленок h . Корректность расчета толщины пленок на основе данных электрохимических измерений была проверена прямым методом *in situ* эллипсометрии. При этом значения h , полученные на основе вольтамперометрических данных, совпадают со значениями, полученными прямым методом, с точностью 10-13 %, что указывает на корректность расчета толщины полимеров методом вольтамперометрии.

2) при высоких скоростях развертки потенциала ($V_s > 0.05 \text{ В/с}$) в случае пленок значительной толщины ($\tau_n > 10$ мин.) наблюдается второй режим, при котором полное окисления и восстановления пленки за цикл сканирования потенциала не происходит. Это означает, что электрохимические процессы не затрагивают слои пленок, расположенные на значительном удалении от электрода, в том числе и границу раздела полимер/раствор. В упомянутых слоях концентрация редокс-центров остается постоянной независимо от потенциала электрода. Иначе говоря, редокс-процессы в пленке в этом случае протекают в режиме, эквивалентном режиму полубесконечной диффузии электроактивного вещества к электроду в обычной жидкофазной вольтамперометрии.

Данный режим характеризуется линейной зависимостью токов пиков вольтамперограмм от $V_s^{1/2}$ и падением Q с увеличением V_s . Данные, полученные в этом режиме, могут быть использованы для расчетов коэффициентов диффузии заряда в полимерах. В зависимости от природы лимитирующей стадии процесса переноса заряда коэффициенты диффузии заряда в полимерах D_{cl} отражают либо скорость процесса переноса электронов в пленке D_e , либо – скорость движения в ней заряд-компенсирующих противоионов D_j . Определенные экспериментально D_{cl} приведены на рис. 4.

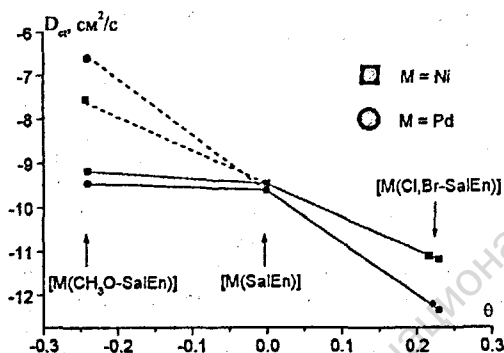


Рис.4. Зависимость коэффициентов диффузии заряда в полимерах от состава полимерных комплексов (θ – константа Тафта заместителя в лигандном окружении). Сплошные линии – экспериментально определенные значения D_{cl} , пунктир – линейная экстраполяция участков зависимостей, описывающих преимущественно электронный перенос заряда в полимере.

Природа лимитирующей стадии процессов переноса заряда в пленках определялась путем изучения влияния типа (BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , CF_3COO^-) и концентрации анионов фонового раствора. В ходе экспериментов было установлено, что в случае пленок поли-[Pd(CH₃O-SalEn)] и поли-[Ni(CH₃O-SalEn)] скорость процесса переноса заряда в пленке увеличивается с уменьшением радиуса анионов и с ростом их концентрации. Более того, при резком возрастании размеров анионов (CF_3COO^-) процесс окисления и восстановления пленок быстро прекращается. Это свидетельствует о том, что процесс переноса заряда в этих пленках лимитируется стадией движения в них противоионов и полученные значения D_{cl} определяют скорость именно этого процесса. В пленках комплексов [Pd(Cl-SalEn)], [Pd(Br-SalEn)] и [Ni(Cl-SalEn)], [Ni(Br-SalEn)] наблюдается обратная картина: отсутствует зависимость параметров хроновольтамперограмм как от размеров (за исключением аниона CF_3COO^-), так и от концентрации противоионов, что позволяет сделать вывод о том, что лимитирующей стадией процесса переноса заряда в этих пленках является перенос электрона. Полученные значения D_{cl} отражают в этих системах скорость переноса электрона между редокс-центрами.

Полимеры на основе комплексов [Pd(SalEn)] и [Ni(SalEn)] характеризуются смешанной кинетикой переноса заряда: зависимость параметров хроновольтамперограмм от размера и концентрации противоионов имеет место, но выражена менее явно, чем в случае комплексов с лигандом CH₃O-SalEn.

В обеих сериях комплексов имеет место существенная зависимость природы и скорости переноса заряда от природы лигандного окружения комплексов. С увеличением электронодонорных свойств заместителей возрастает прочность и уменьшается длина связей между фрагментами полимера, что приводит в свою очередь к увеличению скорости электронного обмена между ними. У комплексов с лигандом CH₃O-SalEn скорость переноса электрона достигает столь высокой величины, что перестает лимитировать процесс транспорта заряда. Ее оценка может быть сделана (в первом приближении) путем экстраполяции линейных участков зависимостей $D_{ct}=f(\theta)$, отражающих преимущественно электронный перенос заряда в пленках. Эта оценка дает величины D_e , которые являются исключительно высокими для класса редокс-полимеров (рис. 4)

Сравнение D_{ct} в пленках комплексов поли-[Pd(CH₃O-SalEn)] и поли-[Ni(CH₃O-SalEn)] показывает, что эта величина для комплексов палладия несколько ниже. Данный факт может быть объяснен меньшей длиной связей между фрагментами в пленках комплексов палладия, что делает эти полимеры более плотными и затрудняет диффузию противоионов в них.

Участие металлических центров полимеров в процессе переноса заряда показано методом *in situ* ИКС. Из литературы известно, что изменение зарядового состояния металла в подобных мономерных комплексах приводит к изменению характеристической частоты связи C-N примерно на 20 см⁻¹; в данной работе был зафиксирован аналогичный сдвиг для полимерных комплексов никеля и палладия при их окислении (~17 см⁻¹).

Изменение оптических параметров полимерных пленок (значений n и k — реальной и мнимой частей показателя преломления) и толщины h при окислении и восстановлении полимеров в фоновом электролите было исследовано методом *in situ* эллипсометрии; результаты этих исследований для комплекса поли-[Pd(CH₃O-SalEn)] показаны на рис. 5 а, б. Во всех исследованных случаях при окислении полимеров имеет место уменьшение n и увеличение k , что хорошо согласуется с отмеченным методами *in situ* ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии параллельным возрастанием оптического поглощения пленок. Отмеченные изменения являются обратимыми, что представляет несомненный интерес для создания опто-электронных устройств. Одновременно при окислении/восстановлении полимера наблюдается резкое (в 1.6 раза) обратимое изменение его толщины (рис. 5, б). Увеличение толщины пленок может быть объяснено вхождением в них сольватированных анионов для

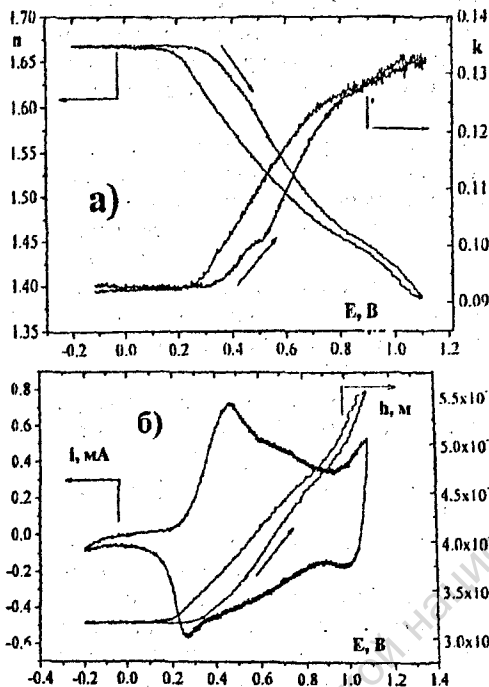


Рис.5. Изменение реальной (n) и мнимой (k) частей показателя преломления (а) и толщины (б) при окислении и восстановлении пленки комплекса поли-[Pd(CH₃O-SalEn)] в фоновом электролите (0.1M ТБАВF₄ в АН)

нейтрализации возникающего в полимерах при электроокислении положительного заряда. Подобное объяснение подтверждается данными, полученными при анализе *in situ* ИК-спектров:

- при электроокислении полимеров имеет место увеличение соотношения интенсивностей полос при 2250 и 2290 см⁻¹, относимых к колебаниям связей С≡N и С-N ацетонитрила, что, по литературным данным, свидетельствует о координации ацетонитрила внутри

полимерной пленки;

- окисление полимеров сопровождается значительным ростом интенсивностей полос при 1040 и 1060 см⁻¹, относимых к сольватированному ацетонитрилом иону BF₄⁻.

Спектроскопические характеристики полимеров поли-[M(R-SalEn)]

Электронные спектры поглощения полимерных комплексов на оптически прозрачных электродах в области 300-600 нм в целом соответствуют спектрам исходных комплексов в растворах; наблюдается лишь уширение полос поглощения, что является характерным эффектом при переходе от мономеров к полимерам. Сопоставление спектров полимеров и исходных комплексов дано на примере комплекса [Pd(CH₃O-SalEn)] в табл.2.

Наиболее важным отличием спектров окисленных форм полимеров от спектров восстановленных форм является появление при окислении и полное элиминирование при восстановлении полос в области 650-850 нм, ответственных за электрохромный эффект, проявляющийся на данных полимерных комплексах.

Таблица 2. Спектроскопические характеристики комплекса Pd(CH₃O-SalEn)] и лиганда в растворе и в полимерной форме

Система	Максимум полосы поглощения, нм (Ох форма/Red форма)		
	[Pd(CH ₃ O-SalEn)], раствор (АН)	[320] ВЛ	405 ВЛ/ПЗМЛ
поли- [Pd(CH ₃ O-SalEn)]	320/320	405/410	830/-
поли-(CH ₃ O-SalEn)	370/370	470/470 660/660	-

Примечания: [] – плечо, ВЛ – внутрелигандный оптический переход, ПЗМЛ – перенос заряда металл-лиганд.

Отсутствие подобных полос в спектрах восстановленных форм полимеров, где металлические центры находятся в одном зарядовом состоянии – М(II), и в спектрах хемосорбированных на электроде тонких пленок лигандов, а также данные анализа литературы позволяют считать, что упомянутые полосы могут рассматриваться как интервалентные, т.е. соответствующие электронным переходам между металлическими центрами полимера с различным зарядовым состоянием.

Изменение природы металлического центра и лигандного окружения позволяет регулировать положение обсуждаемой полосы поглощения в области 650-850 нм и, тем самым, - электрохромные свойства полимеров.

Устойчивость полимерных комплексов

Исследования устойчивости полимерных комплексов проводилось при выдерживании их в фоновых электролитах АН/0.1 М ТБАП и А/0.1 М ТБАП без приложения внешнего потенциала, при сканировании потенциала в области 0±1.35 В, а также при выдерживании на воздухе. Критерием, по которому оценивалась устойчивость, было изменение количества электричества, затрачиваемого на окисление/восстановление полимерных пленок. Отмечено уменьшение устойчивости полимеров в ряду поли-[M(CH₃O-SalEn)] > поли-[M(SalEn)] > поли-[M(Cl,Br-SalEn)], что может быть объяснено ослаблением взаимодействия между фрагментами полимера вследствие уменьшения электронной плотности на лиганде. Полимеры на основе комплексов палладия в целом отличаются большей устойчивостью по сравнению с никель-содержащими полимерами, вероятно, вследствие большей диффузности орбиталей палладия, приводящей к упрочнению связи между фрагментами полимера.

Структура полимерных комплексов поли-[M(R-SalEn)]

Совокупность следующих экспериментальных данных:

- отсутствие образования устойчивых проводящих полимерных соединений при электроокислении индивидуальных лигандов, комплексов типа $[Zn(R-SalEn)]$, комплексов, имеющих неплоскостное строение и комплексов $[M(R-SalEn)]$ в ДМФА;
- образование проводящих полимеров при электроокислении комплексов $[M(Cl, Br-SalEn)]$, в которых пара-позиции бензольных колец лиганда блокированы, что делает невозможным образование связи лиганд-лиганд;
- участие металл-центрированных орбиталей комплексов в процессах образования полимера;
- изменение зарядового состояния металлических центров в процессе переноса заряда в полимерах;
- доказанная методом ТЭМ столбчатая структура полимеров и обнаруженный этим же методом преимущественный перенос заряда в направлении, перпендикулярном поверхности электрода, позволяет обоснованно предполагать, что наиболее вероятной структурой полимеров поли-[M(R-SalEn)] является стековая структура (рис.6), а перенос заряда в стеках осуществляется по механизму редокс-проводимости.

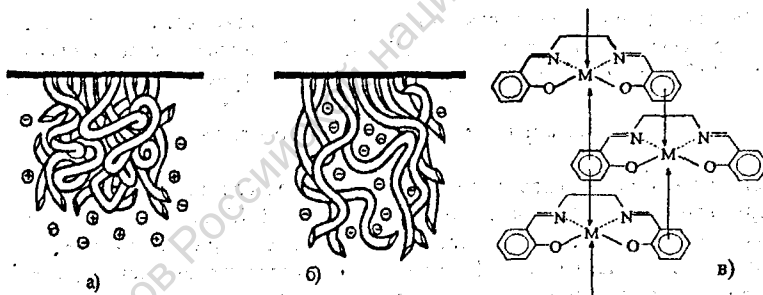


Рис.6. Предполагаемая структура полимеров поли-[M(R-SalEn)]: а)восстановленная форма; б)окисленная форма; в)строение полимерной цепи

Выводы

1. Осуществлен синтез серии полимерных комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа – поли-[M(R-SalEn)], причем 5 полимерных комплексов синтезированы впервые.
2. Предложен и обоснован данными электронной спектроскопии, вольтамперометрии и *in situ* эллипсометрии механизм электроокисления комплексов $[M(R-SalEn)]$, учитывающий влияние природы лигандного

- окружения, металлического центра и растворителя.
3. Выявлены оптимальные условия формирования полимеров поли-[M(R-SalEn)], исследована кинетика их роста и влияние природы лигандного окружения, металлического центра и растворителя на скорость формирования полимеров.
 4. Исследованы механизмы процессов окисления и восстановления полимерных комплексов поли-[M(R-SalEn)], установлены лимитирующие стадии процессов переноса заряда в полимерах и влияние на скорость переноса заряда природы лигандного окружения и металлического центра. Методами вольтамперометрии и *in situ* ИК спектроскопии доказано участие металлического центра в процессах переноса электрона. Синтезирован полимерный комплекс поли-[Pd(CH₃O-SalEn)], отличающийся исключительно высокой для класса редокс-полимеров электронной проводимостью.
 5. Методами электронной спектроскопии исследованы спектральные характеристики рассматриваемых полимерных комплексов, выявлена причина электрохромного эффекта.
 6. На основании данных туннельной электронной микроскопии, вольтамперометрии и *in situ* эллипсометрии предложена структура изучаемых полимеров, согласующаяся с моделью "стековых комплексов".
 7. Выявленные закономерности влияния природы лигандного окружения, металлического центра и растворителя на механизм и кинетику формирования полимеров, их устойчивость, проводимость, электрохимические и оптические свойства, позволяют осуществлять направленный синтез полимерных соединений этого типа с заранее заданными свойствами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. А.М.Тимонов, О.Р.Ханукаева, С.В.Васильева Синтез, электрохимические, оптические и каталитические свойства организованных молекулярных систем на основе комплексов палладия и меди с основаниями Шиффа // Сб. тезисов докладов XVIII Чугаевского совещания по химии координационных соединений, Москва, Наука, 1996, с.120,121.
2. А.М.Тимонов, О.Р.Ханукаева, С.В.Васильева, И.А.Яковлев «Molecular Modification of Electrode Surfaces with Complexes of Transition Metals with Tetradentate Schiff Bases», Abstr. of the Sixth International Conference on the Chemistry of the Platinum Group Metals, York, UK, 21-26 July 1996, p.127
3. С.В.Васильева, К.П.Балашев, А.М.Тимонов «Влияние природы лиганда и растворителя на процессы электроокисления комплексов никеля с основаниями Шиффа», Электрохимия, 1998, т.34, №10, с.1090-1096.
4. С.В.Васильева, А.М.Тимонов «The influence of the solvent nature on the processes of electrooxidation of Nickel (II) Schiff base complexes», Тезисы VII

Межд. Конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 1998, с. 121-122

5. С.В.Васильева, О.В.Ханукаева, В.С.Котляр, А.М.Тимонов «Исследование, моделирование и анализ сложных электрохимических систем», Сб. докладов Третьей международной научной конференции "Современные проблемы информатизации", Воронеж, 1998, с.172-173

6. A.Hamnett, J.Abel, J.Eameaim, P.Christensen, A.Timonov and S.Vasilieva. A Study of the Polymerisation and Electrochemical Cycling of Pd Methoxy-Salen Derivatives using Fast Ellipsometry and FT-Infra-Red // J. Phys. Chemistry and Chem. Physics, 1999, v.1, p. 5147-5156.

7. Badakshan A., Liao E., Bartak D., Robert I., Timonov A., Vasilieva S. Observation of Optical Transitions in Metal-Salen Conductive Polymers by Electroreflectance Spectroscopy // Abstracts of American Physical Society Meeting, March 20-26, 1999, Atlanta, GA, p.XC01.

8. Васильева С.В., Герман Н.А., Чепурная И.А., Тимонов А.М. Новая серия полимерных комплексов палладия с основаниями Шиффа: синтез, спектроскопические, электрохимические и каталитические свойства // Тезисы докладов XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, 1999, Издательство Института химии растворов РАН, Иваново, с.177.

9. Timonov A., Vasilieva S. Molecular modification of electrode surfaces with new complexes of palladium with tetradentate Schiff bases // Abstracts of the 50-th Meeting of International Society of Electrochemistry, 1999, Pavia, Italy, p.215.

10. С.В.Васильева, К.П.Балашев, А.М.Тимонов «Механизм электроокисления комплексов палладия с основаниями Шиффа», Электрохимия, 2000, т.36, №1, с.85-89.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Подписано в печать 22. 05. 2000. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 153.

ЦОП типографии Издательства СПбГУ.

199034, С-Петербург, наб. Макарова, 6.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

РНБ Русский фонд

2008-4

8750

Из фондов Российской национальной библиотеки



01 ИЮН 2000