

УДК 541.13:541.49

ПРИРОДА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА, СОДЕРЖАЩИМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ¹

© 2019 г. Е. А. Дмитриева^а, И. А. Чепурная^б, М. П. Карушев^{б, *}, А. М. Тимонов^{б, **}

^аЦентр спектроскопии, Институт твердого тела и материаловедения им. Лейбница (IFW Dresden)
Гельмгольцштрассе, 20, Дрезден, 01069 Германия

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: mkarushev@gmail.com

**e-mail: amtimonov@yahoo.com

Поступила в редакцию 30.01.2019 г.

После доработки 18.04.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

В работе приведены результаты исследования полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа саленового типа, содержащими электроноакцепторные нитро-группы в ароматических фрагментах лигандов, с применением *in situ* методики, основанной на одновременной регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса и спектров поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях при окислении–восстановлении полимерной пленки на поверхности оптически прозрачного электрода в режиме циклической вольтамперометрии. На основе совместного анализа результатов спектроскопических и электрохимических исследований установлено, что при смещении потенциала полимер-модифицированного электрода в положительную область в системе последовательно возникают различные типы носителей заряда (феноксильные катион-радикалы, радикальные пары и дикаатионы), получены данные, указывающие на возможность делокализации положительного заряда как между ароматическими кольцами в мономерных фрагментах, так и между фрагментами соседних полимерных цепей.

Ключевые слова: проводящие полимерные металлокомплексы, основания Шиффа саленового типа, носители заряда в проводящих полимерах, *in situ* спектроскопия ЭПР, спектры поглощения в УФ, видимой и ИК-областях, электроноакцепторные заместители

DOI: 10.1134/S0424857019110045

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные комплексы переходных металлов с тетраденатными основаниями Шиффа саленового типа поли-[M(Schiff)] (M – металл(II), Schiff – основание Шиффа) обладают рядом уникальных свойств (электрохимической активностью в широком диапазоне потенциалов, фотохимической активностью, каталитической активностью по отношению к ряду редокс-процессов, высокой химической и термической устойчивостью), позволяющих рассматривать их в качестве значимых функциональных материалов с широким спектром практического применения [1–5]. Перспективным направлением использования полимерных металлокомплексов поли-[M(Schiff)] является их применение в качестве электроактивных

материалов в химических источниках тока (суперконденсаторах, литий-воздушных элементах, литий-ионных аккумуляторах) [6–10]. Наиболее востребованными в этой области традиционно являются полимерные соединения, в которых протекают мультиэлектронные редокс-процессы, так как именно такие полимеры характеризуются максимальными значениями удельной редокс-емкости (псевдоемкости). Несмотря на то, что полимеры поли-[M(Schiff)] долгое время считались способными только к одноэлектронному окислению–восстановлению в расчете на один фрагмент полимера [11–13], недавние исследования, выполненные с помощью комбинации методов циклической вольтамперометрии и электрохимической кварцевой микрогравиметрии, показали, что полимерные комплексы никеля [14] и кобальта [15] с основаниями Шиффа способны к осуществлению обратимых мультиэлектронных

¹Статья посвящена 80-летию юбилею профессора В.В. Малева, внесшего большой вклад в развитие ряда современных направлений в электрохимии.

редокс-процессов в области положительных потенциалов.

Для создания новых функциональных полимерных материалов для применения в источниках тока необходимо глубокое понимание механизма транспорта заряда в таких полимерах, что требует однозначной идентификации природы носителей заряда. Несмотря на многочисленные исследования в области полимерных комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа salenового типа, однозначное описание структуры данных полимеров и модели переноса заряда в них в литературе долгое время отсутствовало. С помощью применения *in situ* спектроскопических методов, квантово-механических расчетов, методов дифференциальной циклической вольтамперометрии и спектроскопии фарадеевского импеданса [6, 11, 14–17] в последние годы удалось подтвердить справедливость использования модели поляронной проводимости для описания процессов транспорта заряда в полимерах поли-[M(Schiff)], изначально предложенной в работах [18–20], и существенно конкретизировать различные аспекты данной модели применительно к рассматриваемым полимерным металлокомплексам. В частности, было установлено, что окислительно-восстановительные превращения в поли-[M(Schiff)] протекают с участием системы сопряженных π -связей лигандного окружения, образующейся в участках полимерных пленок, характеризующихся наличием углерод-углеродных связей между соседними мономерными фрагментами. Окисление полимеров сопровождается образованием поляронов (делокализованных катион-радикалов). При дальнейшем окислении наиболее вероятным представляется образование биполяронов (дикатионов). В отличие от полимерных комплексов никеля, полимерные комплексы кобальта также способны к проявлению редокс-активности за счет окислительно-восстановительных превращений с участием металлического центра, что делает возможным появление в окисленной системе носителей заряда, локализованных на Co(III).

Исследование ряда полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа salenового типа с применением уникальной *in situ* методики, основанной на одновременной регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спектров поглощения в ультрафиолетовой (УФ), видимой (Вид) и ближней инфракрасной (БИК) областях при окислении–восстановлении полимерной пленки на поверхности электрода в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА) (далее — *in situ* ЭПР/УФ-Вид-БИК спектроскопический метод), позволило получить дополнительную информацию о путях делокализации катион-радикалов, возникающих в полимере при окислении, а также сделать вывод о зависимости макси-

мально достижимого уровня допирования полимера от степени делокализации носителей заряда в них [14]. Было установлено, что при одноэлектронном окислении ароматических колец лигандов в полимерах поли-[Ni(Schiff)] возникают катион-радикалы, способные к делокализации как по полимерным цепям с углерод-углеродной связью между мономерными звеньями, так и между ними (при этом никель не изменяет степень окисления, а лишь выступает в роли “моста” между редокс-активными фрагментами лиганда). Максимальный уровень допирования полимера, соответствующий окислению каждого мономерного фрагмента на два электрона, достигается в полимерных металлокомплексах поли-[Ni(Schiff)] с максимально затрудненной делокализацией катион-радикалов (как внутрицепочечной, так и межцепочечной). Предложенная в работе [14] модель переноса заряда хорошо коррелирует с данными, полученными ранее при изучении мономерных комплексов [Ni(Schiff)] [21–24] и свидетельствующими о том, что способность к делокализации феноксил-радикала на соседний ароматический фрагмент через металлический центр зависит от степени сопряжения между d_{xz} орбиталями никеля и π -орбиталями лиганда, которая, в свою очередь, зависит от природы заместителей в лигандном окружении комплекса.

Выводы о механизме переноса заряда в полимерных комплексах никеля с основаниями Шиффа salenового типа в работе [14] и более ранних трудах [6, 11, 15–20] основывались на результатах исследования полимерных металлокомплексов с лигандами, содержащими электронодонорные заместители в 3- и 3'-положениях ароматических колец, а также систем, не содержащих заместителей в лигандном окружении. Вместе с тем при исследовании мономерных комплексов [M(Schiff)] было установлено, что введение электроноакцепторных групп в структуру лиганда также оказывает существенное влияние на степень электронного сопряжения между орбиталями лиганда и металлического центра [24]. Как следствие, можно ожидать значительного влияния таких электроноакцепторных групп в структуре лигандного окружения на функциональные свойства полимеров поли-[Ni(Schiff)] и особенности процесса переноса заряда в них.

Полимерные пленки комплексов никеля, содержащих электроноакцепторные нитро-группы в 3- и 3'-положениях ароматических колец лигандов (N,N'-этилен-бис(3-нитросалицилидениминато)никель (II) — [Ni(3-NO₂SalEn)] и N,N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(3-нитросалицилидениминато)никель (II) — [Ni(3-NO₂SaltmEn)] (рис. 1), были впервые синтезированы и охарактеризованы в работе [25]. С использованием комбинации методов циклической вольтамперомет-

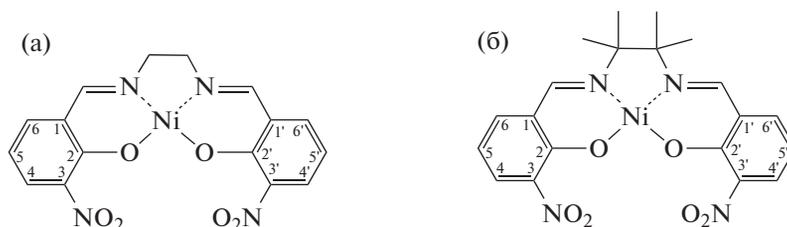


Рис. 1. Графическая формула мономерных комплексов $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SalEn})]$ (а) и $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SaltmEn})]$ (б).

рии и *in situ* микрогравиметрии была показана возможность осуществления окисления этих полимерных пленок до достижения уровня допирования, соответствующего окислению каждого мономерного фрагмента на два электрона [25]. Настоящая работа посвящена получению системных данных о процессах переноса заряда в полимерах поли- $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SalEn})]$ и поли- $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SaltmEn})]$ с помощью *in situ* ЭПР/УФ-Вид-БИК спектроскопического метода. Выбор в качестве объектов данного исследования полимерных комплексов с лигандами, структурно аналогичными использовавшимся ранее в работе [14] (SalEn и SaltmEn), позволит расширить представления о влиянии уровня электронной плотности на лиганде на природу и пути делокализации носителей заряда в полимерных комплексах никеля с основаниями Шиффа саленового типа, а также связанную с этим способность данных полимеров к осуществлению мультиэлектронных окислительно-восстановительных превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реактивы

Мономерные комплексы $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SalEn})]$ и $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SaltmEn})]$, использованные в качестве исходных соединений для получения полимерных пленок, были синтезированы по методике, приведенной в [25], и идентифицированы методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

Фоновый электролит был приготовлен из тетрафторбората тетраэтиламмония $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4$ (х. ч., Fluka) и ацетонитрила (АН) (99.8%, Sigma-Aldrich). Для калибровки электрода сравнения использовался ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (>98%, Merck).

Приборы и материалы

In situ ЭПР/УФ-Вид-БИК спектроскопический метод был описан ранее [26]. Для регистрации спектров ЭПР использовался спектрометр X-диапазона EMXmicro (Bruker, Германия) с частотой модуляции 100 кГц, работающий в стандартном (CW) режиме. Спектры ЭПР были запи-

саны в резонаторе с оптическим каналом ER 4104OR (Bruker, Германия), позволяющем присоединить два оптических волновода для регистрации *in situ* электронных спектров поглощения в режиме пропускания и спектров ЭПР одновременно. Для определения точных значений фактора спектроскопического расщепления (*g*-фактора) использовался импульсный ЯМР-тесламетр ER 036TM (Bruker, Германия). Для регистрации УФ-Вид-БИК-спектров использовались спектрометры AvaSpec-2048×14-USB2 (Avantes, Нидерланды) с детектором на основе ПЗС-матрицы и AvaSpec-NIR256-2.2 (Avantes, Нидерланды) с детектором на базе фотодиода на арсениде индия–галлия и программное обеспечение AvaSoft8. *In situ* спектроскопические измерения проводились при использовании потенциостата/гальваностата PG 390 (НЕКА Elektronik GmbH, Германия). Программное обеспечение PotMaster v2x80 позволяло осуществлять одновременное снятие спектров ЭПР и УФ-Вид-БИК-спектров при определенных потенциалах во время регистрации ЦВА-кривых.

Спектры ЭПР и УФ-Вид-БИК регистрировались *in situ* при комнатной температуре при скорости сканирования потенциала 0.004 В/с (скорость, позволяющая регистрировать последовательные спектры ЭПР). УФ-Вид-БИК-спектры приведены в работе относительно спектра нейтрального (недопированного) полимера при начальном потенциале (дифференциальные спектры).

Эксперименты проводились в плоской спектроскопической ячейке. В качестве фонового электролита для исследований использовался 0.1 М раствор $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4$ в ацетонитриле. В качестве рабочего электрода использовался оптически прозрачный электрод (ОПЭ), покрытый проводящим слоем на основе оксида индия–олова (Merck, Германия) (площадь рабочей поверхности электрода 0.125 см²), в качестве электрода сравнения – серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра, а в качестве вспомогательного электрода – платиновая проволока. Потенциал электрода сравнения был определен относительно потенциала полувольты ферроцена в растворе фонового электролита и оказался очень близким по значению к потенциалу хлоридсеребряного

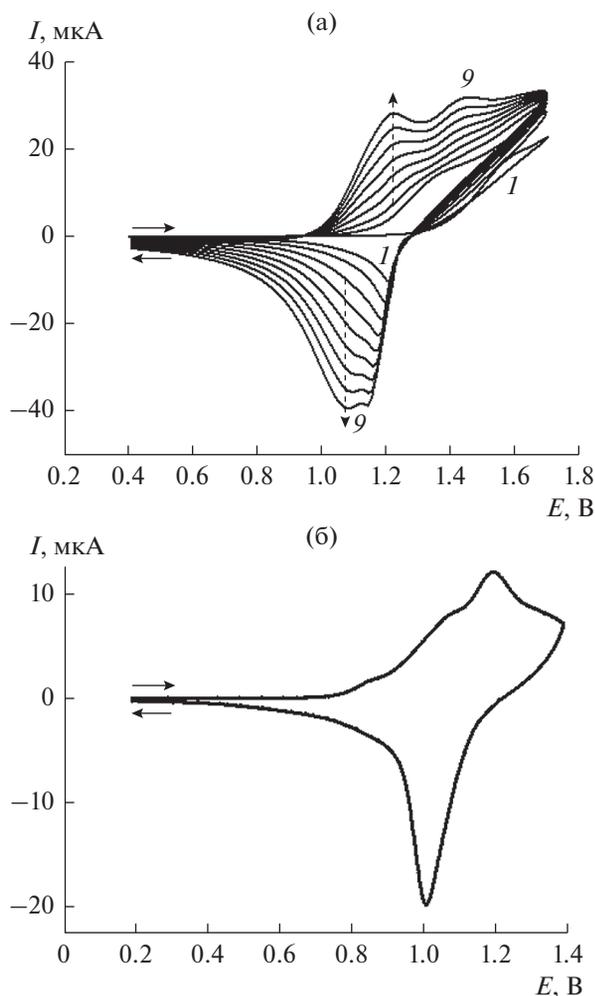


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма ОПЭ, зарегистрированная в растворе на основе АН, содержащем 0.1 М $(Et_4N)BF_4$ и 10^{-3} М $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$, скорость развертки 0.05 В/с (а); показаны первые 9 полимеризационных циклов, номера которых обозначены цифрами (направление возрастания номера цикла показано пунктирными стрелками). ЦВА-кривая полимерного комплекса поли- $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$ на поверхности ОПЭ, зарегистрированная в растворе 0.1 М $(Et_4N)BF_4$ в АН, скорость развертки 0.004 В/с (б).

электрода, заполненного насыщенным водным раствором хлорида калия. Все потенциалы в работе приведены относительно потенциала хлоридсеребряного электрода, заполненного насыщенным водным раствором хлорида калия.

Сборку спектроэлектрохимической ячейки производили в заполненном азотом сухом боксе. Получение пленок полимерных комплексов на поверхности ОПЭ проводили из ацетонитрильных растворов, содержащих 10^{-3} М мономерного комплекса и 0.1 М $(Et_4N)BF_4$, методом окислительной электрохимической полимеризации при

циклическом изменении потенциала рабочего электрода в диапазоне 0.4–1.7 В при скорости развертки потенциала 0.05 В/с. Толщина полимерной пленки контролировалась количеством циклов полимеризации. Для комбинированных *in situ* ЭПР/УФ-Вид-БИК спектроэлектрохимических измерений использовались тонкие полимерные пленки (5–10 циклов полимеризации), что позволило записывать спектры поглощения в режиме пропускания. В исследованиях методом *in situ* ЭПР для получения приемлемого сигнала использовались толстые полимерные пленки (30–50 циклов полимеризации). Воспроизводимые спектры ЭПР удалось зарегистрировать только для полимера поли- $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования полимерных комплексов никеля с нитрозамещенными основаниями Шиффа саленового типа *in situ* ЭПР/УФ-Вид-БИК спектроэлектрохимическим методом полимерные пленки поли- $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$ и поли- $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$ получали на поверхности ОПЭ при циклическом изменении потенциала электрода в растворе фонового электролита, содержащем исходный мономерный комплекс. Как было показано ранее [15], именно такой метод позволяет воспроизводимо синтезировать на поверхности модифицируемого электрода полимерные пленки, обладающие минимальной вариативностью вольтамперометрического отклика в одинаковых условиях эксперимента. В качестве примера на рис. 2 показано формирование полимерного комплекса поли- $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$ на поверхности ОПЭ и вольтамперограмма полимера, зарегистрированная после окончания процесса полимеризации и перенесения модифицированного электрода в фоновый электролит. Основные закономерности формирования полимерных комплексов поли- $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$ и поли- $[Ni(3-NO_2SaltmEn)]$ на поверхности ОПЭ и их окислительно-восстановительных превращений оказались в целом аналогичны закономерностям, наблюдавшимся для данных полимеров, полученных на поверхности стеклоуглеродного электрода [25]. Сравнение ЦВА-кривых полимерных комплексов никеля с нитрозамещенными лигандами и ЦВА-кривых, зарегистрированных в аналогичных условиях для полимеров с незамещенными лигандами (поли- $[Ni(SalEn)]$ и поли- $[Ni(SaltmEn)]$) и лигандами, содержащими CH_3O -группы в качестве заместителей в 3- и 3'-положениях ароматических колец (поли- $[Ni(3-CH_3OSalEn)]$ и поли- $[Ni(3-CH_3OSaltmEn)]$) [14] показывает, что области проявления редокс-процессов в полимерах поли- $[Ni(Schiff)]$ существенно (на 0.2–0.3 В) смещаются в сторону более положительных потенциалов относительно своих

незамещенных аналогов при введении в лигандное окружение комплексов электроакцепторных NO₂-групп (введение электронодонорных CH₃O-групп в структуру лиганда имеет обратный эффект: область редокс-активности полимеров смещается в сторону более отрицательных потенциалов). Такое значительное влияние природы заместителей в 3- и 3'-положениях на вольтамперометрический отклик исследуемых полимерных пленок, вероятно, объясняется тем, что, будучи введенными в ароматические фрагменты лигандов, группы NO₂- и CH₃O- оказываются в непосредственном электронном сопряжении с π-системой, присутствующей в исходном, незамещенном полимере, и существенно понижают (NO₂-) или повышают (CH₃O-) уровень электронной плотности в системе. ЦВА-кривые полимерных пленок поли-[Ni(3-NO₂SalEn)] и поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)] имеют сложную форму, что позволяет предположить участие в окислительно-восстановительных процессах в полимерах различных типов заряженных частиц.

При электрохимическом окислении полимерного комплекса поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)] были зарегистрированы два сигнала ЭПР, что свидетельствует о формировании радикальных структур в полимере (рис. 3). Начальное окисление полимерной пленки приводит к появлению сигнала с ромбической анизотропией g-фактора ($g_1 = 2.032$, $g_2 = 2.013$, $g_3 = 1.998$, среднее значение близко к 2.014) (сигнал 1, рис. 3а). При дальнейшем окислении полимера наблюдается широкий неразрешенный изотропный сигнал с g-фактором, равным 2.015 (сигнал 2, рис. 3б). Значения g-фактора обоих радикалов близки к значению g-фактора для координированного феноксильного радикала (2.005) [27]. Это свидетельствует о том, что окисление полимера сопровождается образованием феноксил-радикальных частиц, координированных к никелю(II). Спиновая плотность в радикалах при этом локализована преимущественно на ароматических кольцах лигандов. Увеличение значений g-фактора выше 2.005 указывает на частичную делокализацию спина на металлический центр [21–24].

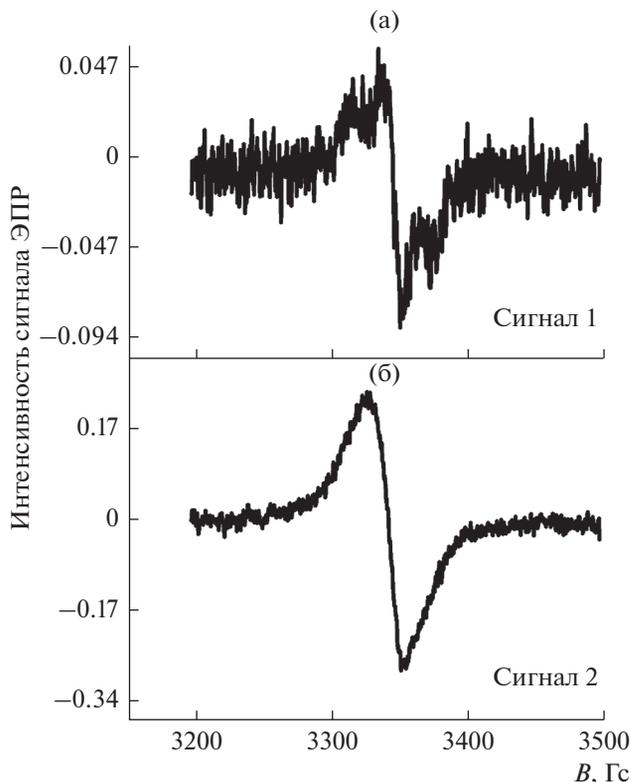


Рис. 3. *In situ* спектры ЭПР, зарегистрированные в полимерной пленке поли-[Ni(3-NO₂Saltmen)] на начальном этапе окисления (а) и при потенциале, соответствующем максимуму интенсивности сигнала ЭПР (б).

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, значение g-фактора изотропного сигнала ЭПР увеличивается в ряду поли-[Ni(3-CH₃OSaltmEn)]–поли-[Ni(SaltmEn)]–поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)]. Таким образом, введение электроакцепторных нитро-групп в лигандное окружение способствует большей делокализации спина между двумя ароматическими кольцами в окисленном мономерном фрагменте с участием иона никеля, в то время как введение электронодонорных заместителей, наоборот, способствует локализации спиновой плотности в радикалах полимерного комплекса на лиганде. Следует отметить, что аналогич-

Таблица 1. Значения g-фактора катион-радикалов, образующихся при электрохимическом окислении полимерных комплексов поли-[Ni(Schiff)]

Полимерный комплекс	Значение g-фактора		Источник данных
	анизотропный сигнал (среднее значение)	изотропный сигнал	
Поли-[Ni(3-CH ₃ OSaltmEn)]	—	2.0084	[14]
Поли-[Ni(SaltmEn)]	2.0091	2.0107	[14]
Поли-[Ni(3-NO ₂ SaltmEn)]	2.0140	2.0150	Данная работа

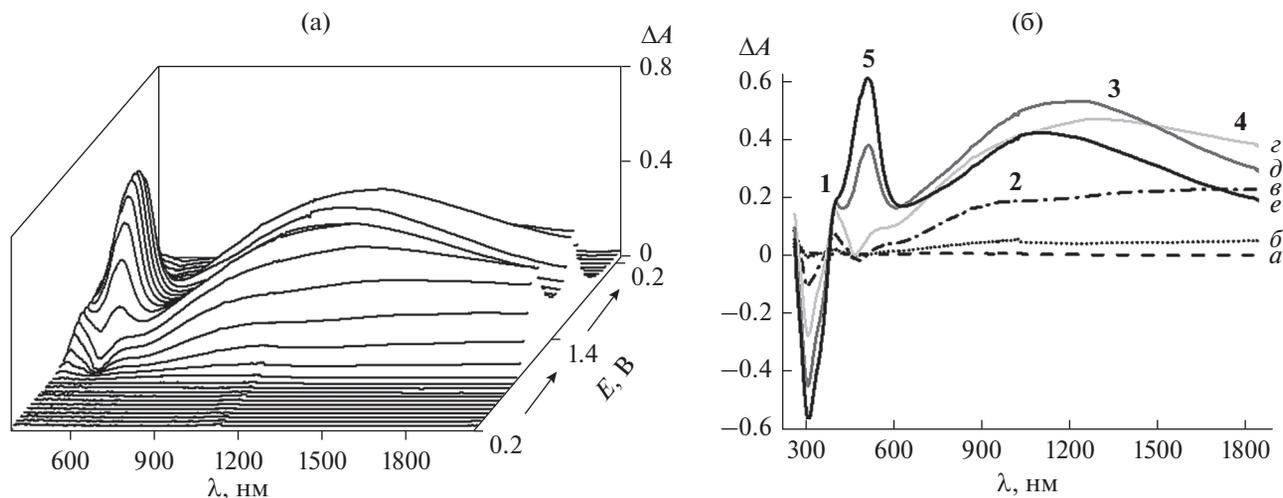


Рис. 4. Дифференциальные *in situ* УФ-Вид-БИК-спектры, зарегистрированные при электрохимическом окислении полимерной пленки поли-[Ni(3-NO₂Saltmen)]: трехмерный график (а); двухмерный график (б), показывающий спектры поглощения при потенциале электрода 0.79 В (а), 0.91 В (б), 1.03 В (в), 1.15 В (г), 1.27 В (д), 1.40 В (е). Цифрами 1, 2, 3, 4, 5 обозначены номера полос поглощения (табл. 2).

ная закономерность наблюдалась для мономерных комплексов [Ni(Schiff)] с замещенными лигандами: в ряду заместителей CH₃O-*t*-Bu-CF₃ делокализация спина на никелевый центр в соответствующих радикалах мономеров увеличивается, что объясняется увеличением эффективности сопряжения между d_{xz} -орбиталями никеля и π -орбиталями лигандного окружения, энергия которых понижается с уменьшением электронной плотности на лиганде [24].

Наличие двух типов сигналов ЭПР (анизотропного и изотропного) в проводящих полимерах может быть объяснено с точки зрения образования радикалов на участках различной степени упорядоченности полимерных цепей. В работе [14] было высказано предположение, что источником анизотропного сигнала при окислении полимерных пленок поли-[Ni(Schiff)] могут являться π -стеки, возникающие между копланарными ароматическими фрагментами соседних цепей полимера. Присутствие анизотропного сигнала в спектрах ЭПР окисленного полимера поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)] указывает на вероятность существования в данном полимере подобных межцепочечных стековых структур.

Интенсивность сигнала ЭПР, наблюдающегося при окислении полимерной пленки поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)], достигает максимума при потенциале 0.95 В, после чего уменьшается до полного исчезновения сигнала ЭПР при потенциале 1.1 В. В то же время, как следует из ЦВА полимера (рис. 2б), пленка остается электроактивной в диапазоне потенциалов 1.1–1.4 В. Это дает основания предположить, что, как и в случае метокси-замещенных и незамещенных аналогов [14], начальное окисление полимера сопровождается образованием радикальных носителей заряда, а при дальнейшем окислении в системе формируются диамагнитные заряженные частицы.

Электрохимическое окисление полимерных комплексов никеля с нитро-замещенными основаниями Шиффа саленового типа сопровождается значительными изменениями в спектрах поглощения, зарегистрированных в УФ, видимой и ближней ИК-областях (рис. 4). Основные оптические переходы, имеющие место в окисленных формах исследованных полимеров, приведены в табл. 2 (номер полосы поглощения приводится для дифференциальных спектров). Начальный этап окисления сопровождается ростом интенсив-

Таблица 2. Основные оптические переходы в окисленных формах полимерных комплексов поли-[Ni(Schiff)] с электроноакцепторными NO₂-заместителями в лигандах

Полимерный комплекс	УФ-Вид-БИК-полосы поглощения, λ_{\max} , нм				
	“феноксил-радикальные”				“дикатионные”
	1	2	3	4	5
Поли-[Ni(3-NO ₂ SalEn)]	403	950	1530	>1900	516
Поли-[Ni(3-NO ₂ SaltmEn)]	416	1060	1500	>1900	545

ности полос поглощения **1**, **2**, **3** и **4**, которые на основании предыдущих исследований [14, 21–24] можно отнести к полосам поглощения феноксильных радикалов, возникающих в полимере в результате одноэлектронного окисления (в расчете на мономерный фрагмент). Дальнейшее окисление полимеров сопровождается появлением в их спектрах полосы поглощения **5**. Ее интенсивность значительно увеличивается по мере увеличения потенциала полимер-модифицированного электрода, при этом интенсивность поглощения полос **1**, **2**, **3** и **4**, наоборот, уменьшается, что свидетельствует о появлении в системе нового типа носителя заряда. На основании ранее полученных данных [14, 15], наличие в спектрах полимерных металлокомплексов полосы **5** можно рассматривать как свидетельство формирования в системе дикатионов при высоких положительных потенциалах вследствие двухэлектронного окисления мономерных фрагментов.

Появление интенсивных низкоэнергетических полос поглощения в ближней ИК-области в спектрах мономерных комплексов [Ni(Schiff)] при их одноэлектронном окислении свидетельствует об эффективной делокализации образующегося в системе феноксильного радикала между двумя ароматическими кольцами мономера через ион никеля [21–24]. В указанной области спектра максимальная интенсивность поглощения окисленных форм полимерных пленок поли-[Ni(3-NO₂SalEn)] и поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)] (рис. 4) сопоставима с аналогичными характеристиками полимеров с незамещенными лигандами и значительно превышает максимальную интенсивность поглощения полимерных комплексов никеля с лигандами, содержащими электронодонорные заместители [14]. В совокупности с вышеприведенными данными спектроскопии ЭПР, показавшими более высокие значения *g*-фактора по сравнению с локализованным феноксил-радикалом в окисленных формах исследованных полимерных металлокомплексов, это указывает на возможную делокализацию положительного заряда катион-радикалов между ароматическими фрагментами мономерных звеньев с участием центрального иона никеля в качестве “моста”.

Сравнение изменений в спектрах ЭПР и УФ-Вид-БИК-спектрах, с одной стороны, и ЦВА-кривых, с другой стороны, наблюдающихся при увеличении уровня допирования полимерных комплексов поли-[Ni(Schiff)] с нитро-замещенными лигандами (рис. 5) показывает, что процесс окисления данных полимеров протекает в несколько этапов.

Первый этап (0.8–1.2 В): начальное окисление полимерного металлокомплекса (в расчете один электрон на мономерный фрагмент). Процесс сопровождается ростом интенсивности полос по-

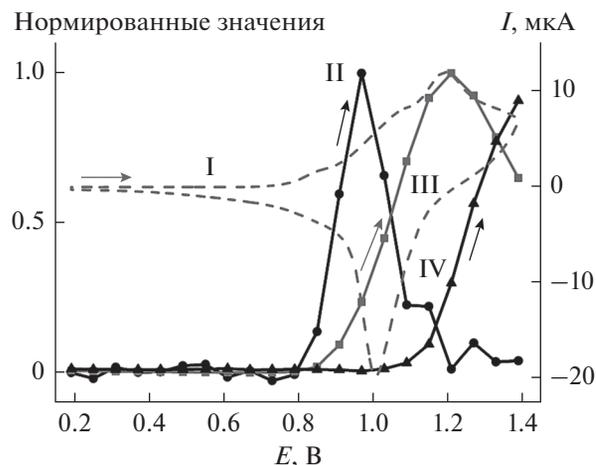


Рис. 5. Зависимости тока (I), интенсивности сигнала ЭПР (II), интенсивности “феноксильных” (III) и “дикатионной” (IV) полос поглощения в УФ-Вид-БИК-спектрах от потенциала ОПЭ, модифицированного полимерной пленкой поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)]. “Феноксильные” полосы поглощения III обозначены в табл. 2 цифрами **1–4**; “дикатионная” полоса поглощения IV – цифрой **5**.

глощения феноксильных радикалов на УФ-Вид-БИК-спектрах; к окончанию первого этапа окисления (при потенциале 1.2 В) интенсивность поглощения становится максимальной. При этом для полимера поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)] в диапазоне потенциалов 0.8–0.95 В наблюдается вначале анизотропный, а затем изотропный сигнал ЭПР, интенсивность которого увеличивается с ростом тока на ЦВА, что свидетельствует об образовании и увеличении концентрации катион-радикалов. По достижении максимума при потенциале 0.95 В, интенсивность сигнала ЭПР начинает уменьшаться, что позволяет предположить, что в диапазоне потенциалов 0.95–1.2 В феноксил-радикальные частицы образуют радикальные пары с противоположными спинами. Формирование радикальных пар может происходить как в пределах одной полимерной цепи, так и между соседними цепями (π -димеры) [14].

Второй этап (1.2–1.4 В): полное окисление полимерного металлокомплекса (в расчете два электрона на мономерный фрагмент). Процесс сопровождается падением интенсивности полос поглощения феноксильных радикалов на УФ-Вид-БИК-спектрах и отсутствием сигнала ЭПР, что свидетельствует об образовании в системе diamagnetic частиц (дикатионов). Переход одного вида носителей заряда в другой при окислении полимера подтверждается наличием изобестической точки при 650 нм на УФ-Вид-БИК-спектрах полимеров между “дикатионной” и “феноксил-радикальными” полосами поглощения.

Для рассматриваемых в данной работе полимерных комплексов никеля с электроноакцепторными нитрогруппами в 3,3'-положениях ароматических колец лигандов характерно появление в спектрах окисленных форм полимеров "дикатионных" полос поглощения при более отрицательных потенциалах, чем потенциалы, соответствующие максимальной интенсивности поглощения "феноксильных" полос (например, согласно данным рис. 5, в спектрах пленки поли-[Ni(3-NO₂SaltmEn)] поглощение "феноксильных" полос достигает максимума при +1.2 В, тогда как "дикатионная" полоса появляется уже при +1.1 В). Это, вероятно, связано с возможностью диспропорционирования феноксильных катион-радикалов с образованием дикатионов в полимерных комплексах никеля, способных к эффективной делокализации заряда в окисленной форме [14].

Результаты исследования полимерных комплексов никеля с нитрозамещенными основаниями Шиффа с помощью комбинированного *in situ* ЭПР/УФ-Вид-БИК спектроскопического метода указывают на то, что в данных полимерах возможны два пути делокализации положительного заряда, возникающего в полимере при окислении: между ароматическими кольцами одного мономерного фрагмента через никелевый "мост", а также между ароматическими кольцами π-стеков. Можно было бы ожидать, что исследованные полимерные металлокомплексы будут обладать ограниченной способностью к многоэлектронному окислению вследствие существования возможностей для внутри- и межцепочечной делокализации заряда [14]. Однако, в работе [25] экспериментально показана возможность полного окисления этих полимерных пленок до достижения уровня допирования, соответствующего окислению каждого мономерного фрагмента на два электрона. Можно предположить, что введение электроноакцепторных заместителей в состав лиганда приводит к существенным затруднениям в делокализации заряда между электронодефицитными ароматическими кольцами соседних мономерных звеньев (в пределах как бифенолятных фрагментов полимерных цепей, так и, возможно, π-стеков). В результате, положительный заряд оказывается относительно локализованным в пределах двух фенолятов, взаимодействующих между собой через ион металла, что и может давать возможность осуществления многоэлектронного окисления полимерных комплексов никеля с нитрозамещенными лигандами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основе анализа данных, полученных при исследовании полимерных комплексов поли-[Ni(3-NO₂SalEn)] и поли-[Ni(3-

NO₂SaltmEn)] с помощью комбинированного *in situ* ЭПР/УФ-Вид-БИК спектроскопического метода, установлено, что данные полимеры проявляют редокс-активность в области положительных потенциалов за счет окислительно-восстановительных превращений с участием лигандного окружения комплексов без изменения зарядового состояния металлического центра. При смещении потенциала полимер-модифицированного электрода в положительную область в результате окисления фенолятных фрагментов лигандов последовательно образуются различные типы положительно заряженных частиц (феноксильные катион-радикалы, радикальные пары и дикатионы). Получены данные, указывающие на возможность делокализации положительного заряда как между ароматическими кольцами в мономерных фрагментах, так и между фрагментами соседних полимерных цепей. Высказано предположение о существовании затруднений во внутрицепочечной делокализации заряда между электронодефицитными ароматическими кольцами соседних мономерных звеньев. Данное предположение может рассматриваться как существенное дополнение к ранее предложенной модели переноса заряда в полимерных пленках поли-[Ni(Schiff)] и уточнение условий осуществления в них мультиэлектронных окислительно-восстановительных превращений. Полученные результаты могут быть использованы при разработке стратегий направленного дизайна структуры полимерных металлокомплексов типа поли-[M(Schiff)] для последующего создания на их основе перспективных функциональных материалов для источников тока.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-00545а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fatibello-Filho, O., Dockal, E.R., Marcolino-Junior, L.H., and Teixeira, M.F.S., Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes, *Anal. Lett.*, 2007, vol. 40, p. 1825. <https://doi.org/10.1080/00032710701487122>
2. Nunes, M., Araújo, M., Fonseca, J., Moura, C., Hillman, A.R., and Freire, C., High-performance electrochromic devices based on poly[Ni(salen)]-type polymer films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 14231. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01977>

3. Смирнова, Е.А., Беседина, М.А., Карушев, М.П., Васильев, В.В., Тимонов, А.М. Фотогальванический и фотогальванический эффекты в системах на основе металлокомплексов с основаниями Шиффа. *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 5. С. 787. [Smirnova, E.A., Besedina, M.A., Karushev, M.P., Vasil'ev, V.V., and Timonov, A.M., Photogalvanic and photovoltaic effects in systems based on metal complexes of Schiff bases, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2016, vol. 90, p. 1088].
<https://doi.org/10.1134/S0036024416050319>
4. Dahm, C.E. and Peters, D.G., Catalytic reduction of α , ω -dihaloalkanes with nickel(I) salen as a homogeneous-phase and polymer-bound mediator, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 406, p. 119.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04453-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04453-1)
5. De Castro, B., Ferreira, R., Freire, C., Garca, H., Palomares, E.J., and Sabater, M.J., Photochemistry of nickel salen based complexes and relevance to catalysis, *New J. Chem.*, 2002, vol. 26, p. 405.
<https://doi.org/10.1039/b108436d>
6. Alekseeva, E.V., Chepurnaya, I.A., Malev, V.V., Timonov, A.M., and Levin, O.V., Polymeric nickel complexes with salen-type ligands for modification of supercapacitor electrodes: impedance studies of charge transfer and storage properties, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 225, p. 378.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.135>
7. Чепурная, И.А., Логвинов, С.А., Карушев, М.П., Тимонов, А.М., Малев, В.В. Модификация электродов суперконденсаторов полимерными металлокомплексами: методы и результаты. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 590. [Chepurnaya, I.A., Logvinov, S.A., Karushev, M.P., Timonov, A.M., and Malev, V.V., Modification of supercapacitor electrodes with polymer metal complexes: methods and results, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 538.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193512040040>
8. Yan, G., Li, J., Zhang, Y., Gao, F., and Kang, F., Electrochemical polymerization and energy storage for poly[Ni(Salen)] as supercapacitor electrode material, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 9911.
<https://doi.org/10.1021/jp500249t>
9. Карушев, М.П., Белоус, С.А., Лаврова, Т.С., Чепурная, И.А., Тимонов, А.М., Коган, С. Катод для металловоздушных источников тока и металловоздушный источник тока, включающий этот катод, Пат. 2575194 (Россия). 2014. [Karushev, M.P., Belous, S.A., Lavrova, T.S., Chepurnaya, I.A., Timonov, A.M., and Kogan, S., Cathode for metal-air current sources and metal-air current source with such cathode, Patent 2575194 (Russia), 2014.]
10. O'Meara, C., Karushev, M.P., Polozhentseva, Iu.A., Dharmasena, S., Cho, H., Yurkovich, B.J., Kogan, S., and Kim, J.-H., Nickel-Salen-type polymer as conducting agent and binder for carbon-free cathodes in lithium-ion batteries, *ACS Appl. Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 525.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b13742>
11. Sizov, V.V., Novozhilova, M.V., Alekseeva, E.V., Karushev, M.P., Timonov, A.M., Eliseeva, S.N., Vanin, A.A., Malev, V.V., and Levin, O.V., Redox transformations in electroactive polymer films derived from complexes of nickel with SalEn-type ligands: computational, EQCM, and spectroelectrochemical study, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 453.
<https://doi.org/10.1007/s10008-014-2619-4>
12. Красикова, С.А., Беседина, М.А., Карушев, М.П., Дмитриева, Е.А., Тимонов, А.М. Исследование процесса полимеризации и редокс-процессов в полимерных комплексах переходных металлов с основаниями Шиффа методом in situ электрохимической микрогравиметрии. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 227. [Krasikova, S.A., Besedina, M.A., Karushev, M.P., Dmitrieva, E.A., and Timonov, A.M., In situ Electrochemical Microbalance Studies of Polymerization and Redox Processes in Polymeric Complexes of Transition Metals with Schiff Bases, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 218.]
<https://doi.org/10.1134/S102319351002014X>
13. Vilas-Boas, M., Santos, I.C., Henderson, M.J., Freire, C., Hillman, A.R., and Vieil, E., Electrochemical behavior of a new precursor for the design of poly[Ni(salen)]-based modified electrodes, *Langmuir*, 2003, vol. 19, p. 7460.
<https://doi.org/10.1021/la034525r>
14. Dmitrieva, E., Rosenkranz, M., Danilova, J.S., Smirnova, E.A., Karushev, M.P., Chepurnaya, I.A., and Timonov, A.M., Radical formation in polymeric nickel complexes with N₂O₂ Schiff base ligands: An in situ ESR and UV-vis-NIR spectroelectrochemical study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 283, p. 1742.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.131>
15. Novozhilova, M.V., Smirnova, E.A., Polozhentseva, J.A., Danilova, J.A., Chepurnaya, I.A., Karushev, M.P., Malev, V.V., and Timonov, A.M., Multielectron redox processes in polymeric cobalt complexes with N₂O₂ Schiff base ligands, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 282, p. 105–115.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.030>
16. Malev, V.V., Levin, O.V., and Timonov, A.M., Quasi-equilibrium voltammetric curves resulting from the existence of two immobile charge carriers within electroactive polymer films, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 108, p. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.101>
17. Levin, O.V., Karushev, M.P., Timonov, A.M., Alekseeva, E.V., Zhang, S., and Malev, V.V., Charge transfer processes on electrodes modified by polymer films of metal complexes with Schiff bases, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, p. 153–161.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.070>
18. Vilas-Boas, M., Freire, C., de Castro, B., Christensen, P.A., and Hillman, A.R., New insights into the structure and properties of electroactive polymer films derived from [Ni(salen)], *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36, p. 4919,
<https://doi.org/10.1021/ic970467j>
19. Vilas-Boas, M., Freire, C., de Castro, B., Christensen, P.A., and Hillman, A.R., Spectroelectrochemical characterization of poly[Ni(saltMe)]-modified electrodes, *Chem. Eur. J.*, 2001, vol. 7, p. 139.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010105\)7:1<139::AID-CHEM139>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010105)7:1<139::AID-CHEM139>3.0.CO;2-Q)
20. Tedim, J., Patricio, S., Fonseca, J., Magalhaes, A.L., Moura, C., Hillman, A.R., and Freire, C., Modulating

- spectroelectrochemical properties of [Ni(salen)] polymeric films at molecular level, *Synth. Metals*, 2011, vol. 161, p. 680.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.01.014>
21. Clarke, R.M., Herasymchuk, K., and Storr, T., Electronic structure elucidation in oxidized metal-salen complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, vol. 352, p. 67.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.019>
22. Rotthaus, O., Jarjays, O., Del Valle, C.P., Philouze, C., and Thomas, F., A versatile electronic hole in one-electron oxidized Ni^{II}bis-salicylidene phenylenediamine complexes, *Chem. Commun.*, 2007, vol. 43, p. 4462.
<https://doi.org/10.1039/B710027B>
23. Chiang, L., Kochem, A., Jarjays, O., Dunn, T.J., Vezin, H., Sakaguchi, M., Ogura, T., Orio, M., Shimazaki, Y., Thomas, F., and Storr, T., Radical localization in a series of symmetric Ni^{II} complexes with oxidized salen ligands, *Chem. Eur. J.*, 2012, vol. 18, p. 14117.
<https://doi.org/10.1002/chem.201201410>
24. Chiang, L., Herasymchuk, K., Thomas, F., and Storr, T., Influence of Electron-Withdrawing Substituents on the Electronic Structure of Oxidized Ni and Cu Salen Complexes, *Inorg. Chem.*, 2015, vol. 54, p. 5970.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00783>
25. Курчавов, Д.С., Карушев, М.П., Тимонов, А.М. Новые комплексы никеля(II) с тетраденатными основаниями Шиффа, содержащими электроноакцепторные заместители. *Журн. общей химии*. 2018. Т. 88. С. 1219. [Kurchavov, D.S., Karushev, M.P., and Timonov, A.M., New Nickel(II) Complexes with Tetridentate Schiff Bases Containing Electron-Acceptor Substituents, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, p. 1553.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363218070332>
26. Neudeck, A., Petr, A., and Dunsch, L., The redox mechanism of polyaniline studied by simultaneous ESR-UV-vis spectroelectrochemistry, *Synth. Met.*, 1999, vol. 107, p. 143.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00135-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00135-6)
27. Shimazaki, Y., Yajima, T., Shiraiwa, T., and Yamauchi, O., Zinc(II)-phenoxy radical complexes: dependence on complexation properties of Zn-phenolate species, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, vol. 362, p. 2467.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.11.006>