

УДК 541.49;544.018.2;546.74

НОВЫЕ БИС(САЛИЦИЛИДЕНИМИНАТНЫЕ) КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) С КАРБОКСИЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗКОЙ ИМИННЫХ ГРУПП И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

© 2019 г. С. А. Самохвалова, В. А. Ершов, Д. А. Лукьянов, П. С. Власов, О. В. Левин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
*e-mail: o.levin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2018 г.
После доработки 15 ноября 2018 г.
Принято к печати 22 ноября 2018 г.

Получены новые бис(салицилидениминатные) комплексы никеля(II) с карбоксиэтиленовой связкой иминных групп. Полимерные пленки на основе полученных комплексов синтезированы путем электрохимической полимеризации. При изучении ионного транспорта в пленках полимеров методами циклической вольтамперометрии и микрогравиметрии установлено, что при окислении полимеры переходят в самодопированное состояние, в котором положительный заряд на полимерной цепи компенсируется отрицательным зарядом карбоксильной группы, и катион, образующий ионную пару с этой группой в нейтральной форме полимера, покидает пленку.

Ключевые слова: селеновые комплексы, основания Шиффа, электрохимическая полимеризация, ионный транспорт, самодопирование

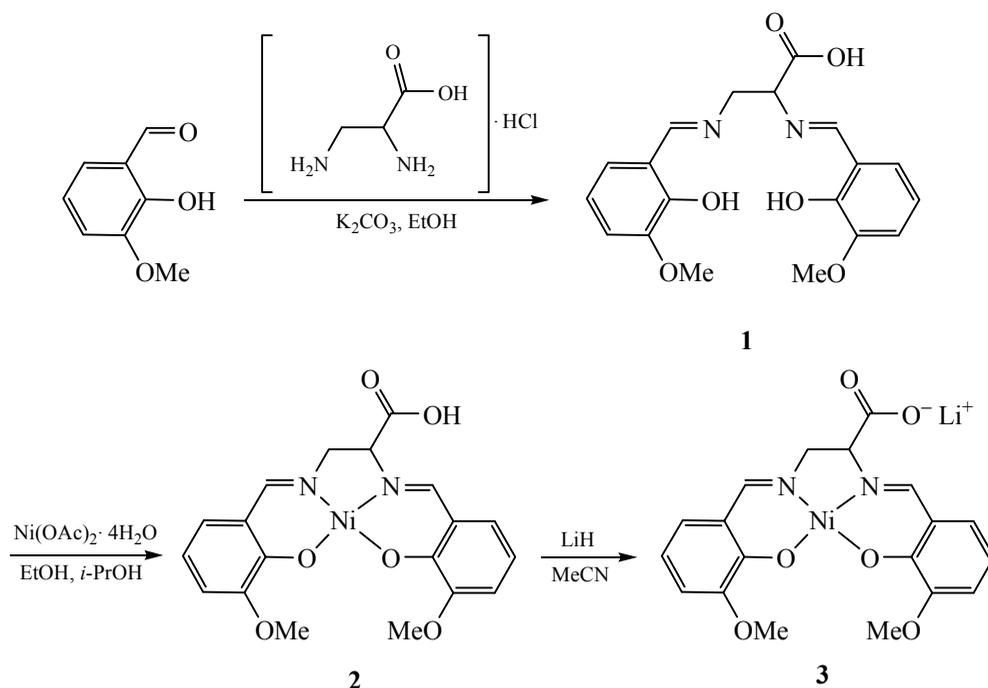
DOI: 10.1134/S0044460X19040231

Бис(салицилидениминатные) комплексы переходных металлов используются в качестве химических [1], электро- [2, 3] и фотокатализаторов [4, 5], а также энергозапасующих материалов [6–9]. Подобно классическим проводящим полимерам, полимерные никелевые комплексы обладают собственной электропроводностью [10, 11]. При окислении этих материалов образуется делокализованный по цепи сопряженных π -связей катион-радикал, который требует компенсации заряда путем входа в пленку аниона A^- из электролита [12]. Если этот процесс окисления полимерных никелевых комплексов происходит на катоде литий-ионного аккумулятора, интеркаляция ионов лития в аноде будет происходить одновременно, в результате чего электролит будет обеднен как катионами, так и анионами. Это означает, что нужно добавить избыток электролита для обеспечения достаточного избыточного количества Li^+ и A^- и для полного протекания электродных реакций, и для поддержания ионной проводимости. Однако

стараяются использовать как можно меньше электролита, чтобы минимизировать массу аккумулятора и увеличить плотность запасаемой им энергии [13]. Поэтому важной задачей является разработка органических катодных материалов, в которых в процессе компенсации заряда происходит движение не анионов, а катионов лития (так же, как и в классических неорганических интеркационных катодных материалах).

Одним из путей обеспечения такого механизма компенсации заряда ионов в литиевых электролитах может стать введение в полимер анионной карбоксильной группы. За счет этого обеспечивается входение катионов лития в нейтральную форму полимера с образованием ионных пар с этими анионными группами, а при окислении пленки компенсация заряда будет происходить за счет выхода ионов лития, а не за счет входения анионов. В результате образуется самодопированный полимер, в котором положительный заряд

Схема 1.



основной цепи компенсируется привитыми анионными группами. Описан единственный пример мономерных комплексов никеля с бис(салицилидениминовыми) лигандами с карбоксильными группами в бензольных кольцах лиганда [14], однако полимерные материалы на основе комплексов никеля с лигандами саленового типа с карбоксильными группами не описаны. Введение заместителей в кольца лиганда оказывает существенное влияние на электрохимические свойства полимеров даже в случае нейтральных функциональных групп. Это может привести к неоднозначности при интерпретации результатов, поэтому для обеспечения возможности сравнения комплексов, включающих анионные фрагменты, с не модифицированными молекулами, нами был выбран путь синтеза новых материалов через введение карбоксильных групп в дииминный мостик комплексов.

Нами получен лиганд **1**, его никелевый комплекс **2** и литиевая соль этого комплекса **3** с карбоксильной группой в мосту бис(салицилидениминового) лиганда. Полученные комплексы были охарактеризованы и затем подвергнуты электрохимической полимеризации. Транспорт ионов в полученных пленках полимеров изучен методами ЦВА и микрогравиметрии *in situ* на кварцевом пьезокристалле.

Лиганд **1** был получен конденсацией *орто*-ванилина и 2,3-диаминопропионовой кислоты. Комплекс **2** был получен из лиганда **1** и ацетата никеля, после чего переведен в литиевую соль **3** действием гидрида лития (схема 1).

Полученные соединения охарактеризованы с помощью ЯМР ^1H , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Основные наборы пиков в масс-спектрах соединений **2** и **3**, полученные с помощью электроспрей-ионизации в режиме детектирования отрицательных ионов, – анион-радикальные частицы.

Полимерные пленки **поли-2** и **поли-3** были получены из комплексов **2** и **3** соответственно электрохимическим окислением при циклической развертке потенциала от 0 до 1 В (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода). Для обоих комплексов в первом цикле вольтамперной кривой наблюдается пик окисления мономера (~0.7 В), в последующих циклах появляется пара пиков обратимого окисления и восстановления полимера, токи которых возрастают от цикла к циклу, свидетельствуя о нарастании на электроде электроактивной полимерной пленки. Эти пики сохранялись при переносе электрода в электролит, не содержащий мономерных комплексов. Потенциалы пиков окисления-восстановления одинаковы для пленок **поли-2** и **поли-3** ($E_{1/2} = 840$ мВ) и

близки к потенциалу редокс-перехода незамещенного карбоксигруппой полимера poly-[Ni(CH₃Osalen)] ($E_{1/2} = 860$ мВ) [15]. Это свидетельствует о слабом влиянии карбоксильных фрагментов на электрохимические свойства полимера.

Изучение транспорта заряда в пленках полимера в процессе заряда-разряда проводили методом кварцевой микрогравиметрии *in situ*. При изменении заряда полимерного материала в присутствии перхлората лития компенсация заряда может происходить путем переноса катионов лития и перхлорат-анионов между жидкой фазой и полимерной матрицей. Эти процессы можно зафиксировать микрогравиметрически и количественно оценить массу заряд-компенсирующих частиц по тангенсу угла наклона зависимости изменения массы пленки от прошедшего заряда ($M_f = \delta m / \delta Q$ [15]). Для всех полимеров полученные массы заряд-компенсирующих частиц существенно меньше молярной массы перхлорат-иона (99 г/моль). Для полимера **поли-2** величина M_f в ходе заряда-разряда составляет 21.5 г/моль, что соответствует входу 0.5 перхлорат-аниона и выходу 1.5 катионов лития на два электрона, удаленный с полимерной цепи. Для полимера **поли-3** величина M_f составляет 34.1 г/моль, что соответствует входу 2 перхлорат-анионов и выходу 3 катионов лития для компенсации заряда каждых пяти электронов, переданных во внешнюю цепь при окислении полимера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для обоих полимеров компенсация заряда пленки при ее окислении происходит, по большей части, с участием ионов лития, а не анионов электролита. Использование полимера **поли-2** с карбоксильной группой в H⁺ форме позволяет достичь большей доли участия лития этом процессе по сравнению с полимером **поли-3** с карбоксилатом Li⁺. Для полимеров без карбоксильных групп масса зарядкомпенсирующих ионов равна или выше, чем масса аниона электролита, что показывает отсутствие литиевого транспорта в таких пленках [15–17].

Нами впервые были получены и охарактеризованы лиганд **1** и комплексы **2** и **3** на его основе. Комплексы **2** и **3** полимеризовали электрохимически, полученные пленки изучали методом ЦВА. С использованием кварцевой микрогравиметрии *in situ* было показано, что компенсация

положительного заряда, возникающего при обратимом окислении полимера, обеспечивается, по большей части, ионами лития. Это делает перспективным применение подобных материалов в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов.

2,3-Бис[(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)-амино]пропионовая кислота (1). К раствору гидрохлорида 2,3-диаминопропионовой кислоты (3.52 г, 25 ммоль) в этаноле (50 мл) прибавляли K₂CO₃ (1.73 г, 12.5 ммоль). Получившуюся суспензию перемешивали 30 мин при кипении, после чего в реакционную смесь добавляли раствор *орто*-ванилина (7.61 г, 50 ммоль) в этаноле (50 мл). Реакционную смесь перемешивали при кипении 1 ч, охлаждали и фильтровали. Получающийся после удаления растворителя остаток перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 6.08 г (16.3 ммоль, 65%), желтый порошок. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3422, 1645, 1630, 1603. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 3.74 с (3H, OCH₃), 3.75 с (3H, OCH₃), 4.02 д. д (1H, NCH₂CHCO₂H, ³J_{HH} = 12.7, 7.4 Гц), 4.12 д. д (1H, NCH₂CHCO₂H, ³J_{HH} = 12.9, 4.1 Гц), 4.29 д. д (1H, NCH₂CHCO₂H, ³J_{HH} = 7.4, 4.0 Гц), 6.70 т (2H_{Ar}, ³J_{HH} = 7.9 Гц), 6.75 т (2H_{Ar}, ³J_{HH} = 7.9 Гц), 6.97 к (2H_{Ar}, ³J_{HH} = 7.9 Гц), 8.48 с (1H, N=CH), 8.53 с (1H, N=CH), 13.73 уш. с (2H, OH). Масс-спектр (HRMS-ESI⁺), m/z : 373.1388 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₉H₂₁N₂O₆: 373.1394).

Никелевый(II) комплекс с 2,3-бис[(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино]пропионовой кислотой (2). Кислоту **1** (5.39 г, 14.5 ммоль) растворяли в смеси метанола и пропан-2-ола, 1:1 (100 мл) при кипении. В реакционную смесь при кипении медленно прибавляли раствор Ni(OAc)₂·4H₂O (3.61 г, 14.5 ммоль) в смеси метанола и пропан-2-ола, 1:1 (100 мл), после чего смесь перемешивали при кипении 15 мин, охлаждали, растворитель медленно удаляли в вакууме. Выход 5.91 г (13.8 ммоль, 95%), красно-коричневые кристаллы, растворимые в воде, метаноле и DMCO. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3394, 1622, 1607, 1474, 1449, 1248, 1233. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 3.60–3.90 м (9H, OCH₃ + 2NCH₂CHCO₂H), 6.50 к (2H_{Ar}, ³J_{HH} = 7.3 Гц), 6.78 т (2H_{Ar}, ³J_{HH} = 7.4 Гц), 6.90 т (2H_{Ar}, ³J_{HH} = 7.3 Гц), 7.74 с (1H, N=CH), 7.86 с (1H, N=CH). Масс-спектр (HRMS-ESI⁻), m/z : 426.0375 [$M - 2H$]⁻ (вычислено для C₁₉H₁₇N₂O₆Ni: 426.0367).

Никелевый(II) комплекс с 2,3-бис[(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино]пропионатом

лития (3). К суспензии никелевого комплекса **2** (430 мг, 1 ммоль) в безводном ацетонитриле (20 мл) в инертной атмосфере прибавляли LiH (27 мг, 3.7 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 16 ч, после чего медленно разбавляли метанолом (40 мл) и оставляли на 24 ч. Раствор отделяли декантацией, растворитель удаляли в вакууме, остаток промывали пропан-2-олом. После перекристаллизации из метанола выход 174 мг (0.4 ммоль, 40%), красные кристаллы, растворимые в метаноле. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1622, 1607, 1474, 1449, 1248, 1233. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д.: 3.65–3.80 м (6H, $2\text{NCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$), 3.81 с (3H, OCH_3), 3.82 с (3H, OCH_3), 6.52 т (1H_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц), 6.53 т (1H_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц), 6.80 д (2H_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 6.85 д (1H_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 6.90 д (2H_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 7.70 с (2H, $\text{N}=\text{CH}$). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 426.0391 [$M - 2\text{H}$] $^-$ (вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni}$: 426.0367).

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker Avance 400 с рабочей частотой 400 МГц. Для калибровки спектров использовали остаточный сигнал растворителя. ИК спектры получены на приборе Shimadzu IRAffinity-1 в интервале $4000\text{--}400$ см^{-1} в таблетках KBr. Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Bruker maXis с ионизацией ESI. Электрохимические сигналы регистрировали на потенциостате Autolab PGSTAT (Metrohm) одновременно с гравиметрическим ответом от QCM200 Quartz Crystal Microbalance (Stanford Research Systems).

Электрохимические и микрогравиметрические исследования полимерных пленок проводили на покрытом Pt кварцевом пьезокристалле (5 МГц, площадь пьезоактивной области – 1.37 см^2), который использовали в качестве рабочего электрода. Измерения проводили в герметичной трехэлектродной ячейке, содержащей также вспомогательный электрод – платиновую пластину (2 см^2) и серебряный электрод сравнения (MF-2062 (BAS, США), заполненный раствором 0.1 М. LiClO_4 и 0.01 М. AgNO_3 в ацетонитриле, потенциал которого относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном водном растворе хлорида калия равен $+0.3$ В. Все потенциалы в работе приведены относительно такого хлорсеребряного электрода.

Полимерные пленки получали путем электрополимеризации с помощью циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от 0 до

1.2 В в течение 5 циклов при 50 мВ/с из ацетонитрильного раствора с концентрацией 1 ммоль/л мономера и 0.1 моль/л LiClO_4 . После этого их промывали ацетонитрилом и перемещали в 0.1 М. раствор LiClO_4 в ацетонитриле без мономера. Полимеры тестировали при помощи циклической вольтамперометрии со скоростью развертки 50 мВ/с в диапазоне потенциалов между 0 и 1 В. Частоту кварцевого резонатора регистрировали одновременно с вольтамперограммами. Смещение резонансной частоты (Δf) было преобразовано в изменение массы (Δm) с помощью уравнения Саурбрея $\Delta f = -C_f \Delta m$ [18], где фактор чувствительности резонатора $C_f = 56.6$ Гц·мкг $^{-1}$ ·см 2 .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00038) с использованием оборудования ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и Образовательного ресурсного центра по направлению «Химия» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta K.C., Sutar A.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. P. 1420. doi 10.1016/j.ccr.2007.09.005
2. Dahm C.E., Peters D.G. // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 3117. doi 10.1021/ac00091a020
3. Miomandre F., Audebert P., Maumy M., Uhl L. // *J. Electroanal. Chem.* 2001. Vol. 516. P. 66. doi 10.1016/S0022-0728(01)00657-X
4. Konev A., Kayumov M., Karushev M., Novoselova Y., Lukyanov D., Alekseeva E., Levin O. // *ChemElectroChem* 2018. Vol. 5. P. 3138. doi 10.1002/celec.201800846
5. Смирнова Е.А., Беседина М.А., Карушев М.П., Васильев В.В., Тимонов А.М. // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 5. С. 808; Smirnova E.A., Besedina M.A., Karushev M.P., Vasil'ev V.V., Timonov A.M. // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2016. Vol. 90. P. 1088. doi 10.1134/S0036024416050319
6. Gao F., Li J., Kang F., Zhang Y., Wang X., Ye F., Yang J. //

- J. Phys. Chem. (C) .2011. Vol. 115. P. 11822. doi 10.1021/jp111831y
7. *Alekseeva E.V., Chepurayaya I.A., Malev V.V., Timonov A.M., Levin O.V.* // *Electrochim. Acta* 2017. Vol. 225. P. 378. doi 10.1016/j.electacta.2016.12.135
8. *Chen C., Zhu Z., Li X., Li J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. Vol. 134. P. 44464. doi 10.1002/app.44464
9. *Eliseeva S.N., Alekseeva E.V., Vereshchagin A.A., Volkov A.I., Vlasov P.S., Konev A.S., Levin O.V.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2017. Vol. 218. P. 1700361. doi 10.1002/macp.201700361
10. *Goldsby K.A., Blaho J.K., Hoferkamp L.A.* // *Polyhedron* 1989. Vol. 8. P. 113. doi 10.1016/S0277-5387(00)86388-3
11. *Audebert P., Capdevielle P., Maumy M.* // *Synth. Met.* 1991. Vol. 43. P. 3049. doi 10.1016/0379-6779(91)91235-3
12. *Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Christensen P.A., Hillman A.R.* // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. P. 4919. doi 10.1021/ic970467j
13. *Song Z., Zhou H.* // *Energ. Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 2280. doi 10.1039/c3ee40709h.
14. *Poddar S.N.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1963. Vol. 322. P. 326. doi 10.1002/zaac.19633220512
15. *Sizov V.V., Novozhilova M.V., Alekseeva E.V., Karushev M.P., Timonov A.M., Eliseeva S.N., Vanin A.A., Malev V.V., Levin O.V.* // *J. Solid State Electr.* 2014. Vol. 19. P. 453. doi 10.1007/s10008-014-2619-4
16. *Vilas-Boas M., Henderson M.J., Freire C., Hillman A.R., Vieil E.* // *Chem. Eur. J.* 2000. Vol. 6. P. 1160. doi 10.1002/(SICI)1521-3765(20000403)6:7<1160::AID-CHEM1160>3.0.CO;2-2
17. *Krasikova S.A., Besedina M.A., Karushev M.P., Dmitrieva E.A., Timonov A.M.* // *Russ. J. Electrochem.* 2010. Vol. 46. P. 218. doi 10.1134/S102319351002014X
18. *Sauerbrey G.* // *Z. Phys.* 1959. Vol. 155. P. 206. doi 10.1007/bf01337937

New Bis(salicylideneimine) Nickel(II) Complexes with Carboxyethylene Linker for Imine Groups and Their Electrochemical Polymerization

S. A. Samokhvalova, V. A. Ershov, D. A. Lukyanov, P. S. Vlasov, and O. V. Levin*

St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia
*e-mail: o.levin@spbu.ru

Received November 15, 2018; revised November 15, 2018; accepted November 22, 2018

New bis(salicylideneimine) complexes of nickel(II) with carboxyethylene linker for imine groups were obtained. Polymer films based on the obtained complexes were synthesized by electrochemical polymerization. When studying ionic transport in polymer films using cyclic voltammetry and microgravimetry, it was found that during oxidation, polymers pass into a self-doped state, in which a positive charge on the polymer chain is compensated by a negative charge of the carboxyl group, and a cation, forming an ion pair with this group in neutral polymer form, leaves the film.

Keywords: salen complexes, Schiff bases, electrochemical polymerization, ion transport, self-doping