

На правах рукописи

УДК 541.13:541.49

**ГАМАНЬКОВ
Павел Витальевич**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
Ni И Pd С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2004



Работа выполнена на кафедре неорганической химии Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
доцент

ТИМОНОВ

Александр Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

ПАК

Вячеслав Николаевич

кандидат химических наук,
доцент

ШОШИНА

Ирина Алексеевна

Ведущая организация - Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 28 октября 2004 года в 15¹⁵ ч на заседании Диссертационного совета Д 212.199.22 в Российском государственном педагогическом университете имени А.И. Герцена по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, факультет химии, корп. 2, ауд. 251.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. Отзывы и замечания, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, факультет химии. Ученому секретарю Диссертационного совета Д 212.199.22.

Автореферат разослан "27" сентября 2004 г.

Ученый секретарь Диссертационного
совета Д 212.199.22,
кандидат химических наук, доцент



— Г.В. Некрасова

2005-4
16695

891458

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. Это позволяет рассматривать редокс-полимеры как перспективные материалы для создания новых каталитических систем, хемотронных, оптоэлектронных и сенсорных устройств. Настоящая работа на примере серии полимерных комплексов палладия и никеля с замещенными четырехдентатными основаниями Шиффа рассматривает вопросы взаимосвязи между строением и свойствами исходных мономерных комплексов, природой растворителя, фонового электролита и характеристиками конечных полимеров, создавая, таким образом, базу для направленного синтеза полимерных материалов с заранее заданными свойствами.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Координационным планом РАН по направлению «Неорганическая химия», Координационным планом НИР РГПУ им. А.И. Герцена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 01-03-32342 и 04-03-32979) и Правительства Санкт-Петербурга (грант МО4-2.5к-158).

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния состава исходных соединений, природы растворителя и фонового электролита на механизм образования, структуру, параметры переноса заряда и электрохимические свойства полимерных комплексов поли-[M(Schiff)] (где M = Ni, Pd; Schiff=тетрадентатные основания Шиффа).

Объекты исследования.

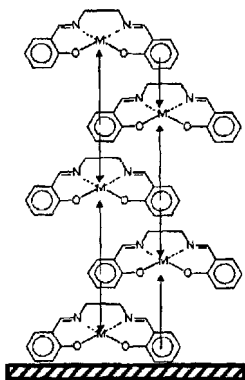


Рис. 1. Схема строения полимерного металлокомплекса.

В соответствии с поставленной целью основными объектами исследования служили полимерные комплексы никеля и палладия с основаниями Шиффа, относящиеся к классу редокс-полимеров, обладающих направленной электронной проводимостью. Они формируются при электрохимическом окислении исходных мономерных комплексов на поверхности инертного электрода. Полимеры состоят из отдельных стеков, которые, в свою очередь, образованы из плоскоквдратных мономерных фрагментов, связанных друг с другом за счёт донорно-акцепторных связей между лигандом одного мономерного фрагмента и металлическим центром другого (рис. 1). Окисление или восстановление полимера, связанное с направленным переносом заряда по цепи, сопровождается вхождением в

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 3004

полимер или выходом из него заряд-компенсирующих ионов, находящихся в растворе электролита. Это необходимо для поддержания общей электронной-тральности системы.

Научная новизна.

- впервые осуществлен синтез полимерных комплексов палладия с лигандами N,N' -2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(салицилиденимином) и N,N' -2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(3-метоксисалицилиденимином);
- впервые показана возможность функционирования редокс-полимеров поли-[M(Schiff)] в растворах на основе смесей алкилкарбонатных растворителей,
- впервые показана возможность структурирования полимеров поли-[M(Schiff)] на молекулярном уровне путем рационального выбора состава исходных соединений и условий синтеза - потенциала формирования, природы растворителя и фонового электролита;
- впервые исследована термическая устойчивость полимерных комплексов поли-[M(Schiff)]

Практическая значимость. Практическая ценность работы определяется возможностью использования исследованных редокс-полимеров для направленной молекулярной модификации электродных поверхностей при создании электрокаталитических систем (окисление метанола, циклизация дигалогеналканов), оптоэлектронных и энергозапасующих устройств.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- методология управления свойствами полимерных комплексов никеля и палладия с основаниями Шиффа путем направленного выбора состава исходных соединений и условий синтеза - потенциала формирования, природы растворителя и фонового электролита (концепция структурирования полимерных комплексов на молекулярном уровне),
- комплекс экспериментальных данных по структуре, химическим, электрохимическим и термическим свойствам полимерных комплексов никеля и палладия с основаниями Шиффа.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы четыре статьи и тезисы двух докладов.

Структура и объем работы. Диссертация содержит 136 страниц и состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В главе 1 (обзор литературы) рассмотрены современные тенденции в области молекулярной модификации электродных поверхностей, приведена классификация типов проводящих полимерных соединений, применяющихся

в качестве модификаторов. Дан критический анализ практически всех имеющихся к настоящему времени работ, рассматривающих модели строения и переноса заряда в полимерных комплексах переходных металлов с основаниями Шиффа.

В главе 2 (экспериментальная часть) представлены методики синтеза и идентификации комплексов Ni(II) и Pd(II), являющихся исходными соединениями для синтеза металлополимеров (рис. 2).

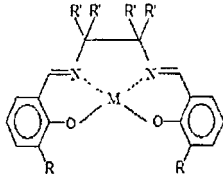


Рис. 2. Исходные соединения и их условные обозначения:

M = Ni, Pd;

R, R' = H, – [M(SalEn)]

R = OCH₃, R' = H, – [M(CH₃O-SalEn)]

R = H, R' = CH₃, – [M(SaltmEn)]

R = OCH₃, R' = CH₃, – [M(CH₃O-SaltmEn)]

Дана характеристика использованных в работе методов исследования: вольтамперометрии, электронной спектроскопии поглощения, термогравиметрического и дифференциально-термического анализа полимеров и исходных соединений (термическая устойчивость соединений была исследована с помощью дериватографа PYRIS Diamond TG/DTA на базе НИЦ «Алгоритм»), методики исследований емкости межфазной границы на модифицированных полимером электродах (измерения проводились на оригинальной установке, разработанной на физическом факультете СПбГУ), сканирующей электронной микроскопии, (микрофотографии были получены в ГИПХ на электронном микроскопе JSM-35CF с увеличением до 40000).

В главе 3 представлены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Исследование процессов формирования полимерных комплексов поли-[M(Schiff)]

Основной задачей данного раздела работы было исследование влияния природы лигандного окружения и металлического центра на процесс электрохимического окисления комплексов [M(Schiff)] на стеклографитовом электроде в растворах на основе ацетонитрила (АН). В работе приведены результаты изучения как вновь синтезированных комплексов [Pd(SaltmEn)] и [Pd(CH₃O-SaltmEn)], так и комплексов [M(SalEn)], [Ni(SaltmEn)], [M(CH₃O-SalEn)], [Ni(CH₃O-SaltmEn)] (M = Ni, Pd), синтезированных ранее. Результаты исследования электроокисления последней группы комплексов на платиновом электроде опубликованы, однако данные о механизме электроокисления указанных соединений на стеклографитовом электроде в литературе отсутствуют.

Вольтамперограммы процессов с участием некоторых исследуемых комплексов приведены в качестве примера на рисунке 3. Здесь и далее все потенциалы приведены по отношению к хлорсеребряному электроду, запол-

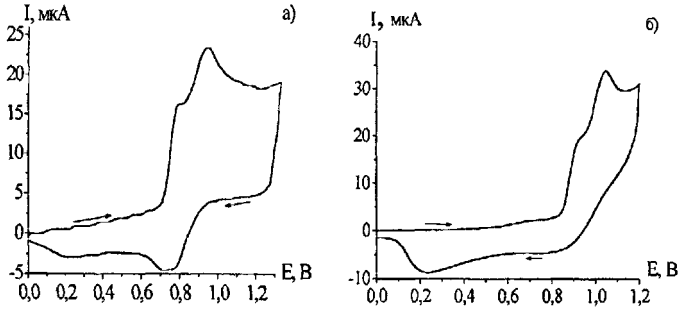


Рис. 3. Вольтамперограммы редокс-процессов с участием комплексов, зарегистрированные в АН-растворе на стеклографитовом электроде (0.07 см^2) со скоростью сканирования потенциала (V_s) 0.05 В/с , концентрация комплекса (c_k) 1×10^{-3} моль/л, концентрация фонового электролита ($c_ф$) (тетрафторборат тетраэтиламмония, ТЭ-АТФБ) 0.1 моль/л: а) $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$, б) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$.

ненному насыщенному водному раствору хлорида натрия. Регистрация вольтамперограмм производилась при однократном сканировании потенциала от 0 В в анодную область до $1.2 - 1.3 \text{ В}$ и обратно. Наиболее информативной с точки зрения изучения процессов электроокисления рассматриваемых соединений является анодная часть вольтамперограмм, так как при обратном сканировании потенциала наблюдается восстановление образующихся полимерных комплексов, иммобилизованных на поверхности электрода, подчиняющиеся закономерностям, характерным для тонкослойной вольтамперометрии. Вольтамперограммы всех исследованных комплексов характеризуются наличием двух анодных максимумов; в таблице 1 приведены потенциалы анодных максимумов вольтамперограмм комплексов и индивидуальных лигандов.

Таблица 1. Потенциалы анодных максимумов вольтамперограмм исследуемых комплексов $[\text{M}(\text{Schiff})]$ и лигандов $\text{H}_2(\text{Schiff})$ ($V_s = 0.05 \text{ В/с}$; * - плечо)

Комплекс, лиганд	$E_{pa1}, \text{ В}$	$E_{pa2}, \text{ В}$	Комплекс, лиганд	$E_{pa1}, \text{ В}$	$E_{pa2}, \text{ В}$
$[\text{Ni}(\text{SalEn})]$	0.98	1.05	$[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$	1.05	1.23
$[\text{Pd}(\text{SalEn})]$	0.95	1.05	$[\text{Pd}(\text{SaltmEn})]$	1.00*	1.15
$\text{H}_2(\text{SalEn})$	1.10*	1.24	$\text{H}_2(\text{SaltmEn})$	1.13	1.44
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$	0.85	0.95	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$	0.85	0.99
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$	0.83	0.96	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$	0.80*	1.03
$\text{H}_2(\text{CH}_3\text{O-SalEn})$	0.86	0.96	$\text{H}_2(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})$	0.87	1.15

Анализ полученных результатов позволил сформулировать следующие положения:

- в случае комплексов $[\text{M}(\text{SalEn})]$ и $[\text{M}(\text{SaltmEn})]$ потенциалы первых максимумов электроокисления находятся значительно отрицательнее потенциалов волн электроокисления индивидуальных лигандов и близки к потенциалам

максимумов электроокисления данных комплексов в диметилформамиде (ДМФА). Ранее с использованием метода электронного парамагнитного резонанса было установлено, что в растворах на основе ДМФА аналогичные комплексы никеля подвергаются обратимому одноэлектронному окислению, с образованием в растворе соответствующих комплексов никеля (III). Это дает основания предполагать, что первый максимум электроокисления на вольтамперограммах обсуждаемых комплексов в ацетонитрильных растворах соответствует переносу электрона с преимущественно металл-центрированной орбитали. Потенциалы вторых максимумов электроокисления комплексов $[M(\text{SalEn})]$ и $[M(\text{SaltmEn})]$ близки к потенциалам электроокисления свободных лигандов, поэтому можно предположить, что перенос второго электрона в процессах электроокисления рассматриваемых комплексов осуществляется с преимущественно лиганд-центрированных орбиталей;

- потенциалы анодных максимумов электроокисления комплексов $[M(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ и $[M(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$ близки к потенциалам анодных волн окисления соответствующих индивидуальных лигандов. Вероятно, введение в фенильную часть лигандов электронодонорного заместителя (метокси-группа) приводит к увеличению степени смешивания металл-центрированных и лиганд-центрированных орбиталей комплексов, при этом лиганд-центрированные орбитали оказывают доминирующее влияние на природу высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО);

- введение электронодонорной метокси-группы в лигандное окружение во всех исследованных случаях приводит к значительному сдвигу потенциалов анодных максимумов вольтамперограмм в катодную область, что, вероятно, связано с повышением энергии ВЗМО;

- введение четырех металльных групп в структуру диаминового моста, соединяющего фенильные части лигандов, не приводит к заметному изменению электронной плотности на лиганде, т. к. металльные группы обладают слабым донорным эффектом. В тоже время, как следует из данных рентгеноструктурного анализа, введение металльных групп приводит к некоторому нарушению плоскостности комплекса. Это может вызвать стерические затруднения при адсорбции молекул комплексов на поверхности электрода и привести к смещению потенциалов электроокисления в анодную область. Действительно, как видно из таблицы 1, потенциалы анодных максимумов электроокисления комплексов, содержащих в структуре диаминового моста металльные группы, смещены в анодную область по сравнению с потенциалами максимумов электроокисления комплексов $[M(\text{SalEn})]$ и $[M(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$;

- по сравнению с комплексами никеля соответствующие анодные максимумы вольтамперограмм комплексов палладия смещены в отрицательную область, что является отражением увеличения эффективности окислительных процессов и стабилизации высших степеней окисления в рядах аналогичных соединений Ni, Pd и Pt.

Конечными продуктами электроокисления всех исследованных комплексов являются устойчивые полимерные электроактивные пленки на поверхности электрода; в то же время, при электроокислении индивидуальных

лигандов формирования электроактивных полимеров не обнаружено. Переход от АН к растворителю со значительно большей способностью к координации (ДМФА) приводит к образованию в качестве конечных продуктов электроокисления $[M(\text{Schiff})]$ устойчивых октаэдрических комплексов $[\text{Ni}(\text{Schiff})(\text{ДМФА})_2]^+$ и $[\text{Pd}(\text{Schiff})(\text{ДМФА})_2]^{2+}$, находящихся в растворе.

Полученные экспериментальные данные находятся в согласии с предложенным ранее в работах нашей группы механизмом процессов электроокисления комплексов $[M(\text{R-SalEn})]$ на платиновом электроде. В растворителях с низкой способностью к координации результатом двух одноэлектронных актов окисления исходных соединений, отличающихся природой редокс-орбиталей, и последующей химической реакции координации молекулы исходного комплекса к продукту электроокисления является образование на поверхности электрода устойчивого полимерного комплекса, обладающего редокс-проводимостью (ЕЕС- механизм, где Е - электрохимическая стадия, С - химическая реакция).

На рисунке 4 показано формирование полимерных комплексов поли- $[\text{Pd}(\text{SaltmEn})]$ и поли- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$ на поверхности стеклографитового электрода в режиме циклического изменения потенциала.

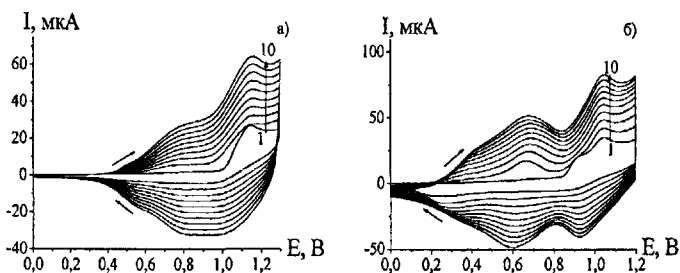


Рис. 4. Вольтамперограммы редокс-процессов с участием комплексов $[\text{Pd}(\text{SaltmEn})]$ (а) и $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$ (б), зарегистрированные в АН-растворе на стеклографитовом электроде (0.07 см^2) $V_s = 0.05 \text{ В/с}$, $c_x = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $c_{\text{ф}}(\text{ТЭАТФБ}) = 0.1 \text{ моль/л}$, цифрами обозначены последовательные циклы сканирования потенциала.

Последовательное увеличение токов анодных и катодных максимумов вольтамперограмм отражает рост на электроде полимерных соединений. В таблице 2 представлены потенциалы анодных и катодных максимумов вольтамперограмм полимерных комплексов поли- $[M(\text{Schiff})]$ в растворе фонового электролита.

На вольтамперограммах всех полимерных комплексов наблюдаются две пары анодных и катодных пиков. В то же время, ранее для полимерных комплексов никеля было установлено, что окисление/восстановление полимеров в диапазоне потенциалов 0 - 1.3 В характеризуется переносом одного электрона в расчете на один мономерный фрагмент. Природа процессов, приво-

Табл. 2. Потенциалы максимумов вольтамперограмм полимерных комплексов поли-[M(Schiff)] в растворе фонового электролита (0.1 моль/л ТЭАТФБ, $V_s = 0.05$ В/с). Условия формирования полимерных комплексов аналогичны приведенным в подписи к рис. 4.

Комплекс	Потенциалы анодных и катодных максимумов вольтамперограмм полимерных соединений			
	E_{p1}^a , В	E_{p2}^a , В	E_{p1}^k , В	E_{p2}^k , В
поли-[Ni(SaltmEn)]	0.80	1.10	0.70	0.95
поли-[Pd(SaltmEn)]	0.80	1.15	0.75	1.05
поли-[Ni(CH ₃ O-SaltmEn)]	0.50	0.80	0.72	0.40
поли-[Pd(CH ₃ O-SaltmEn)]	0.68	1.00	0.60	0.93

дящих к появлению двух пар пиков на вольтамперограммах обсуждаемых полимерных комплексов, пока однозначно не установлена. Так, авторы, рассматривающие данные полимеры какполяронные проводники, полагают, что наличие двух пар пиков тока связано с существованием в полимере двух типов носителей заряда. Автор данной работы на основании ранее проведенного спектроскопического исследования аналогичных комплексов поли-[M(R-SalEn)] считает более вероятной причиной наблюдаемой формы вольтамперограмм наличие на поверхности электрода двух форм полимера, связанных с поверхностью за счет взаимодействия через преимущественно металл-центрированные или лиганд-центрированные орбитали поверхностных фрагментов полимера, и, соответственно, окисляющихся (восстанавливающихся) при различных потенциалах.

Структурирование полимерных комплексов пmH-[M(Schiff)] на молекулярном уровне

Важнейшей характеристикой редокс-полимеров является скорость переноса заряда, определяющая стабильность электрохимических параметров материалов и эффективность функционирования различных устройств на их основе. Предыдущие исследования полимерных комплексов поли-[M(5cylE0)] имели своей целью в основном изучение влияния заместителей в лигандном окружении и природы металлических центров исходных соединений на свойства полимеров. В результате этих исследований были синтезированы полимеры, характеризующиеся прочной связью между фрагментами и высокой скоростью транспорта электронов по стеку. В частности, во всех полимерах, исследованных в данной работе, лимитирующей стадией процесса переноса заряда является движение заряд-компенсирующих ионов.

Поэтому в настоящем исследовании впервые была поставлена задача разработки методологии синтеза полимеров с контролируемым распределением структурных элементов (стеков) по поверхности носителя для оптимизации транспорта заряд-компенсирующих ионов. Поскольку структурирование системы в рассматриваемом случае осуществляется на молекулярном уровне, можно называть подобные материалы молекулярно структурирован-

ными или молекулярно организованными. Нами была исследована возможность структурирования полимеров pH-[M(Schiff)] на молекулярном уровне путем направленного выбора состава исходных соединений и условий синтеза - потенциала формирования, природы растворителя и фонового электролита.

Направленное изменение распределения стеков по поверхности электрода можно контролировать, используя в качестве зонда заряд-компенсирующие ионы различных размеров. В этом случае основным параметром является входящее в уравнение Рендлса-Шевчика произведение концентрации редокс-центров в полимере (c) и коэффициента диффузии заряда (D_c) в степени $1/2$, учитывающее изменение структуры полимеров при варьировании расстояний между стеками или расстояний между фрагментами стеков и эффективность движения носителей заряда.

Влияние потенциала формирования полимера

Потенциал формирования полимера E_f представляет из себя анодную границу области сканирования потенциала при формировании полимера в динамическом режиме или постоянное значение потенциала при использовании потенциостатического режима полимеризации. От значения E_f зависит скорость и полнота протекания электрохимического процесса, а также возможность осуществления поперечного связывания стеков полимера и других побочных процессов, приводящих к возникновению структурных дефектов в полимере. Критерием, позволяющим выбрать оптимальный потенциал формирования полимера, может быть коэффициент диффузии заряда.

Для выбора оптимального потенциала формирования нами были получены пленки полимеров при различных потенциалах в диапазоне от 0.8 до 1.2 В и при различных временах формирования от 3 до 20 мин. Формирование полимеров осуществлялось на стеклографитовом электроде в растворе фонового электролита (0.1 моль/л ТЭАТФБ), содержащем 1×10^{-3} моль/л исходного комплекса. Затем полимеры тестировали в растворе фонового электролита (0.1 моль/л ТЭАТФБ).

Коэффициенты диффузии заряда в полимерах рассчитывали по уравнению Рендлса-Шевчика, выбирая для расчета скорости сканирования потенциала, обеспечивающие протекание редокс-процессов в полимере в режиме, соответствующем условиям полубесконечной диффузии носителей заряда. Точные значения плотности полимеров, содержащих лиганды SaltmEn и $\text{CH}_3\text{O-SaltmEn}$, неизвестны; поэтому в данных расчетах плотность полимеров была принята равной плотности $n < \text{wH-[Ni(SalEn)]}$, т.е. 1 г/см^3 . Это допущение не позволяет сравнивать между собой скорости транспорта заряда в различных полимерах. Тем не менее, полученные величины D_c могут быть использованы для сопоставления скоростей переноса заряда в одном и том же полимере, сформированном при различных условиях.

Установлено, что значения коэффициентов диффузии заряда, полученные вольтамперометрическим методом, для всех исследованных комплексов

не зависят от длительности формирования полимеров (толщины пленок) с точностью до 20%-ной погрешности измерений.

В таблице 3 приведены значения коэффициентов диффузии носителей заряда для полимеров, сформированных при различных потенциалах. Зависимости коэффициента диффузии заряд-компенсирующих ионов от потенциала формирования полимеров во всех случаях имеют экстремальный характер. Потенциал формирования, соответствующий экстремуму указанных зависимостей, для всех полимеров находится положительнее потенциала первого анодного максимума вольтамперограмм окисления исходных комплексов и близок к потенциалу второго анодного максимума (см. таблицу 1). Формирование полимеров при потенциалах, меньших оптимальных значений, вероятно, приводит к тому, что первичный продукт электроокисления исходного соединения частично стабилизируется вследствие побочных процессов с участием растворителя, а не за счет переноса второго электрона. Образующиеся в результате побочных процессов мономерные и олигомерные фрагменты могут захватываться формирующейся полимерной пленкой, что нарушает структуру последней и приводит к уменьшению эффективности движения носителей заряда.

Формирование полимеров при потенциалах, больших оптимальных значений, сопровождается, очевидно, поперечным связыванием отдельных полимерных стеков, что также служит причиной уменьшения эффективности транспорта заряд-компенсирующих ионов.

Таким образом, потенциалы, обеспечивающие получение полимерных комплексов с максимальной скоростью переноса заряда (выделены в табл. 3), могут рассматриваться как оптимальные при формировании данных полимеров в растворах ТЭАТФБ.

Таблица 3. Значения коэффициентов диффузии носителей заряда для полимеров, сформированных при различных потенциалах.

Комплекс	E_f (В)	$D_{ct} \times 10^{10}$, cm^2/c	Комплекс	E_f (В)	$D_{ct} \times 10^{10}$, cm^2/c
поли- [Ni(Salt- men)]	1.00	3.0 ± 0.5	поли- [Pd(Salt- men)]	1.10	7.0 ± 0.5
	1.05	15 ± 1		1.125	7.5 ± 0.5
	1.10	30 ± 1		1.15	8.0 ± 0.5
	1.15	12 ± 1		1.20	7.5 ± 0.5
	1.20	10 ± 1			
поли- [Ni(CH ₃ O- Saltmen)]	0.80	0.6 ± 0.1	поли- [Pd(CH ₃ O- Saltmen)]	1.025	5.0 ± 0.5
	0.85	2.5 ± 0.5		1.05	7.0 ± 0.5
	0.90	5.0 ± 0.5		1.075	3.5 ± 0.5
	0.95	8.5 ± 0.5		1.10	0.5 ± 0.5
	1.00	7.0 ± 0.5			

Влияние состава исходных соединений

Для исследования влияния состава исходных соединений на структуру полимеров были выбраны комплексы, имеющие метильные группы в диами-

новом мосте, соединяющем фенильные части лиганда, метокси-заместители в фенильных кольцах лиганда, а также различные металлические центры - [M(SaltmEn)], [M(CH₃O-SaltmEn)] (M = Ni, Pd). Формирование полимеров производили при оптимальных потенциалах (табл. 3); прочие условия формирования и тестирования полимеров приведены в предыдущем разделе.

Для сравнения полимерных комплексов с различными лигандами и металлическими центрами могут быть использованы значения произведений концентрации редокс-центров в полимере (c , моль/см³) и $D_{ct}^{1/2}$, и изменения структуры полимеров при изменении их состава и эффективность движения носителей заряда. Значения $c \times D_{ct}^{1/2}$ для полимеров, рассчитанные по уравнению Рендлса-Шевчика, приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения $c \times D_{ct}^{1/2}$ исследуемых полимеров

Комплекс	$(c \times D_{ct}^{1/2}) \times 10^8$, моль \times см ⁻² \times с ^{-1/2}
поли-[Ni(SalEn)]	4.0 ± 0.5
поли-[Ni(SaltmEn)]	12.0 ± 0.5
поли-[Ni(CH ₃ O-SaltmEn)]	5.5 ± 0.5
поли-[Pd(SalEn)]	2.5 ± 0.5
Поли-Pd(SaltmEn)]	5.6 ± 0.5
поли-[Pd(CH ₃ O-SaltmEn)]	4.6 ± 0.5

Из данных таблицы 4 можно сделать следующие заключения:

- сравнение $c \times D_{ct}^{1/2}$ в пленках комплексов никеля и палладия с одинаковым лигандным окружением показывает, что эти величины 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;
- введение в лигандное окружение донорных метокси-групп приводит к увеличению электронной плотности

на лиганде, образованию более прочных связей между фрагментами полимера и формированию более компактных пленок. Следствием этого является снижение эффективности транспорта заряд-компенсирующих ионов;

- самое значительное увеличение $c \times D_{ct}^{1/2}$ имеет место при переходе от полимеров с лигандом SalEn к полимерам с лигандом SaltmEn. Введение четырех металльных групп в структуру диаминового моста между фенильными частями лиганда приводит, как это показано в работах по изучению фарадеевского импеданса полимеров, к значительному увеличению отталкивательных взаимодействий между стеками полимера и формированию менее компактной полимерной пленки. Поскольку наряду с уменьшением концентрации редокс-центров в поли-[M(8a1пEn)] по сравнению с поли-[M(8a1En)] наблюдается увеличение значения $c \times D_{ct}^{1/2}$ в 2-3 раза, можно полагать, что имеет место еще более значительное возрастание коэффициента диффузии носителей заряда (заряд-компенсирующих ионов).

Таким образом, обнаруженный факт открывает возможность структурирования полимерных комплексов на молекулярном уровне за счет направленной модификации лигандного окружения.

Влияние анионов фонового электролита

При формировании полимера фрагменты стеков приобретают положительный заряд, который компенсируется анионами фонового электролита. Сформированный полимер состоит из стеков, окруженных заряд-компенсирующими ионами и молекулами растворителя. Стеки расположены в идеальном случае перпендикулярно поверхности электрода на расстояниях, задаваемых размерами ионов и молекул растворителя. По окончании полимеризации полимер может быть переведен в нейтральное (незаряженное) состояние; при этом сольватированные заряд-компенсирующие ионы выходят из полимера. Очевидно, что при проведении редокс-процессов в полимере после перенесения его в фоновый раствор такого же состава возникают серьезные затруднения при движении заряд-компенсирующих ионов в пространствах между стеками. Осуществление окисления/восстановления редокс-полимера в растворах, содержащих ионы (молекулы растворителя) большего размера, чем те, которые использовались при формировании, оказывается вообще невозможным. Наоборот, формирование полимера в растворах, содержащих ионы (молекулы растворителя) большего размера, с последующим перенесением его в раствор с ионами (молекулами растворителя) меньших размеров позволит, очевидно, интенсифицировать процессы транспорта заряда.

Исследование процессов формирования и функционирования полимеров проводили в ацетонитрильных фоновых растворах, содержащих ТЭАТФБ, гексафторофосфат тетраэтиламмония (ТЭАГФФ) или трифторацетат тетраэтиламмония (ТЭАТФА). Диаметры анионов фоновых электролитов составляют соответственно 3,33 Å, 4,35 Å и 7,20 Å. Полимеры формировали при оптимальных потенциалах в течение 20 минут в растворах, содержащих 1×10^{-3} моль/л исходного комплекса и 0,1 моль/л фонового электролита. Электрод промывали чистым АН и переносили в раствор, содержащий только фоновый электролит (тот же, что использовался при формировании, или содержащий анионы меньшего размера), где выдерживали 20 минут при 0,0 В для переведения полимера в нейтральное состояние и тестировали полимер в области потенциалов 0,0 - 1,2 (1,3) В в динамическом режиме.

Во всех случаях в комбинации анионов ГФФ/ТФБ (формирование/тестирование) обнаружено существенное возрастание токов вольтамперограмм по сравнению с комбинацией (ТФБ/ТФБ): на 30% для поли-[M(SalEn)] и на 15-20% для полимеров с лигандом SaltmEn. При этом необходимо учитывать, что концентрация редокс-центров в полимере, очевидно, уменьшается при увеличении размеров заряд-компенсирующих ионов, используемых при формировании. Данный факт свидетельствует о том, что применяемая методика действительно позволяет формировать полимер менее плотным и обеспечить более эффективный транспорт заряд-компенсирующих анионов при окислении-восстановлении редокс-центров.

Было сделано предположение, что формирование полимера в растворе, содержащем ионы CF_3COO^- , при последующем тестировании в растворе ТЭ-

АТФБ позволит получить более значительный эффект вследствие возрастания межстековых расстояний. Однако в растворах, содержащих ионы трифторацетата, возрастание токов анодных и катодных максимумов вольтамперограмм, характерное для процесса полимеризации, наблюдается только до пятого цикла. При последующем циклическом сканировании потенциала токи вольтамперограмм уменьшаются, падая в пределе до значений фоновых токов. Можно предположить, что вследствие большого размера ионы CF_3COO^* не успевают эффективно компенсировать заряды при формировании полимера, особенно при увеличении толщины последнего.

Влияние катионов фонового электролита

Ранее было установлено, что в полимерных комплексах никеля в области потенциалов -1.5 - -2.0 В протекает процесс $\text{Ni(II)} + e^- = \text{Ni(I)}$. В отличие от комплексов никеля полимерные комплексы палладия в данной области потенциалов необратимо восстанавливаются до Pd^0 . Установлено также, что комплексы никеля (I) обладают высокой каталитической активностью в реакциях восстановления ряда органических соединений, однако практическое использование их оказалось невозможным из-за электрохимической необратимости процесса Ni(II)/Ni(I) . Действительно, при сканировании потенциала модифицированного полимером электрода в фоновом электролите в диапазоне от 0.0 до -2.0 В наблюдается быстрое уменьшение токов катодных и анодных максимумов вольтамперограмм; за 100 циклов величины максимумов уменьшаются до уровня фоновых токов.

Причинами нестационарности вольтамперограмм полимерных комплексов никеля в области отрицательных потенциалов могут быть как разрушение структуры полимера и вызванное этим постоянное уменьшение количества электроактивного вещества на электроде, так и уменьшение слоя эффективно работающего полимера вследствие затруднений в движении заряд-компенсирующих ионов внутри полимера. Однако имеет место полное совпадение вольтамперограмм, зарегистрированных на модифицированном полимером электроде в диапазоне от 0.0 до $+1.2$ В до и после 100 циклов сканирования в катодной области. Следовательно, основной причиной нестационарности характеристик полимера в области отрицательных потенциалов являются затруднения в движении внутри полимера больших по размеру заряд-компенсирующих катионов тетраалкиламмония.

Нами было сделано предположение, что катионы фонового электролита наряду с анионами могут оказывать влияние на процесс формирования полимера. Действительно, в отсутствие специфической адсорбции исходное распределение (до подачи на электрод потенциала) сольватированных ионов фонового электролита у поверхности электрода соответствует их распределению в объеме раствора. При подаче на электрод положительного потенциала, при котором возможно протекание процесса электрополимеризации, катионы мигрируют от электрода, создавая препятствия противоположно на-

правленному диффузионному переносу молекул исходного комплекса, тем большие, чем больше размер ионов. Вследствие стерических затруднений, создаваемых уходящими от электрода катионами, возможно возникновение ситуации, когда в начальной фазе формирования полимера молекулы исходного комплекса не могут расположиться на поверхности электрода на минимально возможном расстоянии друг от друга. Если промежуток между зарождающимися стеками меньше размера молекул мономера, то он в дальнейшем не может быть занят ими и останется свободным. Таким образом, присутствие в растворе катионов различных размеров позволяет изменять расстояния между стеками полимера при его формировании, или, иначе говоря, позволяет структурировать полимер необходимым для его дальнейшего функционирования образом. В диссертационной работе приведено полное описание модели, объясняющей влияние катионов фонового электролита на формирование исследуемых редокс-полимеров.

Предлагаемая модель была подтверждена следующей серией экспериментов. Формирование полимера проводили при использовании в качестве фонового электролита тетрафторбората тетрабутиламмония (ТБАТФБ, диаметр катиона составляет 9.6 Å), а тестирование полимера проводили в катодной области потенциалов в присутствии тетрафторбората тетраметиламмония (ТМАТФБ, диаметр катиона составляет 4.7 Å).

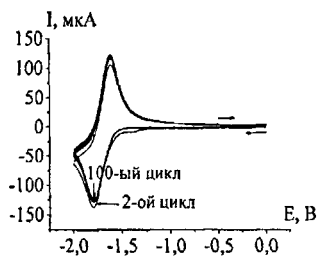


Рисунок 5. Вольтамперограммы комплекса поли-[Ni(SalEn)] на стеклографитовом электроде (0.07 см²) в фоновом растворе (АН, 0.05 моль/л ТМАТФБ), 0.1 В/с. Условия формирования полимера: E_f = 0.95 В, 40 мин, c_к = 1×10⁻³ моль/л, АН, 0.05 моль/л ТБАТФБ. После формирования полимера электрод промывали АН и перемещали в другой деаэрированный фоновый раствор, не содержащий исходного комплекса. Перед регистрацией вольтамперограмм электрод

подвергался поляризации при потенциале 0 В в течение 3 минут для перевода полимера из окисленного в нейтральное (Ni(II)) состояние, затем выдерживался в том же растворе без приложения внешнего потенциала в течение 25 минут.

Как следует из рис. 5, в данных условиях действительно были получены стационарные вольтамперограммы, отражающие процесс поли-[Ni^{II}(SalEn)] + e⁻ ↔ поли-[Ni^I(SalEn)]. Вольтамперограммы характеризуются высокой степенью стабильности параметров, примерно к 15 циклу наблюдается практически полная стабилизация характеристик. Величина наблюдаемого коэффициента диффузии заряда, рассчитанная на основании уравнения Рэндлса-Шевчика, составила (8 ± 1)×10⁻¹¹ см²/с. Учитывая существенную зависимость параметров вольтамперограмм от типа присутствующего в рас-

творе катиона, наблюдаемый коэффициент диффузии может быть интерпретирован, как коэффициент диффузии катиона ТМА⁺.

Влияние растворителя

Для исследования возможности молекулярного структурирования полимерных комплексов были выбраны следующие смеси алкилкарбонатных растворителей: пропиленкарбонат (ПК) : диэтилкарбонат (ДЭК) (1:3), этиленкарбонат (ЭК) : ДЭК (1:1.5) и ЭК : диметилкарбонат (ДМК) (1:1). Данные смеси имеют одинаковую вязкость (~1.2 сП), а их компоненты характеризуются близкими значениями донорных чисел, практически одинаковыми со значением донорного числа ацетонитрила. Указанные обстоятельства позволили при выполнении исследования проводить корректное сравнение полученных результатов с данными, отражающими поведение полимерных комплексов в растворах на основе ацетонитрила. Линейные размеры молекул растворителей уменьшаются в ряду ДЭК → ДМК ≈ ПК → ЭК в соотношении 2.1 : 14 : 1. Для проведения исследований был выбран комплекс [Ni(SaltmEn)], полимеры на основе которого отличаются наибольшей устойчивостью. В качестве фонового электролита был использован ТЭАТФБ с концентрацией 0.1 моль/л.

Установлено, что процесс электрополимеризации [Ni(SaltmEn)] эффективно протекает в смесях алкилкарбонатных растворителей как в потенциостатическом, так и в потенциодинамическом режиме; скорость электрополимеризации зависит от вязкости растворителя и уменьшается в ряду АН → смеси алкилкарбонатных растворителей → ПК. Полимер, сформированный в смесях растворителей, отличается высокой устойчивостью и стабильностью электрохимических характеристик в течение не менее чем 100 циклов сканирования потенциала модифицированного электрода в фоновом растворе.

В таблице 5 приведены характеристики транспорта заряда в полимере, сформированном в ацетонитрильном растворе и тестированном в растворах ТЭАТФБ (0.1 моль/л) в различных растворителях. Поскольку формирование полимера производилось в идентичных условиях, можно считать, что исходный полимер имеет во всех случаях одинаковую структуру; это позволяет использовать значения D_{ct} для характеристики транспорта заряда в полимере в различных растворителях.

Таблица 5. Характеристики транспорта заряда в полимерах, сформированных в ацетонитрильном растворе [Ni(SaltmEn)] (1×10^{-3} моль/л) ($E_f = 1.1$ В, 15 минут, затем полимер выдерживали не менее 1 часа в растворе для тестирования при потенциале 0.0 В).

Растворитель, в котором производилось формирование/тестирование полимера	АН/АН	АН/ПК	АН/ПК: ДЭК= 1:3	АН/ЭК: ДЭК= 1:1.5	АН/ЭК: ДМК= 1:1
$D_{ct} \times 10^9, \text{ см}^2/\text{с}$	3.0 ± 0.1	0.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1

Из таблицы 5 следует, что значение D_{ct} определяется вязкостью растворителя, в котором производится тестирование полимера: максимальное значение D_{ct} наблюдается в ацетонитриле, минимальное - в пропиленкарбонате, обладающем наибольшей вязкостью. При тестировании полимера в различных смесях алкилкарбонатных растворителей, обладающих одинаковой вязкостью, были получены практически одинаковые значения коэффициента диффузии заряда.

В таблице 6 приведены характеристики транспорта заряда в полимерах, сформированных в различных растворителях. Поскольку формирование полимера в данном случае производилось в различных средах, можно ожидать изменение структуры полимерной пленки, в частности, увеличение расстояний между отдельными структурными элементами (стеками) при увеличении размеров молекул растворителей. Поэтому для характеристики процессов транспорта заряда необходимо было использовать значения произведения концентрации редокс-центров в полимере и D_{ct} [2]

Таблица 6. Характеристики транспорта заряда в полимерах, сформированных в различных растворителях (условия формирования и тестирования аналогичны приведенным в табл. 5)

Растворитель, в котором производилось формирование/тестирование полимера	ПК:ДЭК = 1:3/ ПК:ДЭК = 1:3	ЭК:ДЭК = 1:3/ ЭК:ДЭК = 1:3	ЭК:ДМК = 1:3/ ЭК:ДМК = 1:3	ПК:ДЭК = 1:3/ АН	АН/АН
$(c \times D_{ct}^{1/2}) \times 10^8$, моль/с ^{1/2} см ²	2.0 ± 0.5	4.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5	15.0 ± 0.5	12.0 ± 0.5

Анализ данных, приведенных в таблице 6, позволяет сделать следующие заключения:

- в ряду смесей алкилкарбонатных растворителей, использованных для формирования и тестирования полимера ПК:ДЭК - ЭК:ДЭК - ЭК:ДМК, имеет место последовательное уменьшение размеров молекул растворителей и, одновременно с этим, более чем двукратное увеличение параметра $c \times D_{ct}^{1/2}$, причем вязкость смесей остается постоянной. Это позволяет считать, что в данном ряду происходит увеличение плотности формируемых полимеров за счет уменьшения расстояний между отдельными стеками;

- как следует из данных, приведенных в двух последних столбцах таблицы 6, значения $c \times D_{ct}^{1/2}$ для полимеров поли-[Ni(SaltmBn)]_n и ро в а н ных в смеси ПК:ДЭК и в АН близки (оба полимера тестировались в ацетонитрильном растворе). Поскольку плотность полимера и концентрация редокс-центров в нем в первом случае ниже, чем во втором, то коэффициент диффузии заряд-компенсирующих ионов в первом случае должен иметь большее значение, чем во втором.

Полученные результаты подтверждают предположение о возможности молекулярного структурирования полимеров поли-[M(Schiff)] за счет на-

правленного выбора растворителя, используемого при формировании полимера.

Анализ морфологии полимеров по данным электронной микроскопии

В предыдущем разделе было рассмотрено влияние условий формирования полимерных комплексов на строение пленок в основном вблизи границы полимер/электрод. Задача данного раздела работы состояла в исследовании влияния различных факторов на морфологию внешней границы полимера, что может быть сделано с помощью сканирующей электронной микроскопии. В качестве модельного объекта для проведения данных исследований был выбран полимерный комплекс поли-[Ni(SaltmEn)]

Слой полимера на электроде рассматривался как набор единичных и агрегированных микродоменов сферической формы; такой тип морфологии типичен для многих полимеров. Микрофотографии полимеров были обработаны с использованием компьютерной программы ImageTool 3.0, позволяющей считывать цифровую информацию с растровых изображений. В результате обработки изображений (анализировали 700-800 участков каждой микрофотографии) получали статистическое распределение размеров (площади) микродоменов в виде гистограмм, одна из которых приведена в качестве примера на рисунке 6.

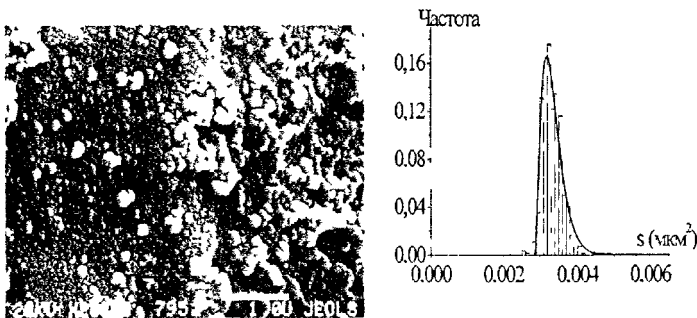


Рис 6 Микрофотография поверхности полимера и соответствующая ей гистограмма распределения микродоменов полимера по площади s (мкм^2)

Результаты статистической обработки электронных микрофотографий полимеров, полученных при различных условиях формирования, могут быть интерпретированы следующим образом. Все факторы (потенциал формирования, число циклов полимеризации в динамическом режиме, перемешивание раствора, температура), приводящие к увеличению скорости формирования полимера и его толщины, способствуют возрастанию как минимальных, так и средних диаметров микродоменов. Минимальный размер микродоменов зафиксированный в наших исследованиях, находится в

пределах от 50 до 60 нм, что соответствует образованиям, состоящим из нескольких сотен полимерных стеков (размер молекулы исходного комплекса составляет 1.1 нм). На микрофотографиях полимеров с толщиной пленки порядка 10 - 20 нм наблюдается в основном одноуровневый рельеф с отдельными включениями макроглобул, выступающих над основным рельефом. При увеличении толщины полимера до сотен нанометров и более на фотографиях преобладают макроглобулы, разделенные макропорами; рельеф становится двухуровневым.

На основании результатов данной работы, а также данных ранее выполненных исследований с применением метода туннельной электронной микроскопии, предложена модель трехуровневой структуры полимеров поли-[M(Schiff)].

Исследование емкости межфазной границы системы электрод - полимер - электролит

При рассмотрении редокс-процессов в полимерах обычно полагают, что компенсация объемного заряда, возникающего в полимере при его окислении (восстановлении) осуществляется за счет заряд-компенсирующих ионов, находящихся в электролите. Однако, до настоящего времени в литературе отсутствует прямое экспериментальное подтверждение перехода ионов из раствора в полимер при окислении (восстановлении) полимера и выхода ионов из полимера при переводе его в нейтральное (незаряженное) состояние. Задача данного раздела работы состояла в получении подобного подтверждения с использованием *in situ* метода регистрации емкости межфазной границы в системе электрод - полимер - электролит в режиме динамического изменения потенциала модифицированного полимером электрода в фоновом электролите. При окислении полимера наблюдается резкое увеличение емкости межфазной границы, причем область потенциалов возрастания емкости совпадает с областью потенциалов, при которых на вольтамперограммах имеет место увеличение анодных токов (рис. 7). Возрастание емкости происходит в течение всего цикла окисления полимера; при изменении направления сканирования потенциала на обратное (при восстановлении полимера) наблюдается уменьшение емкости межфазной границы. Аналогичные изменения емкости межфазной границы наблюдаются и при дальнейшем циклическом сканировании потенциала. Поскольку емкость золотого электрода в данных условиях практически не зависит от потенциала, а фарадеевская составляющая емкости элиминирована (данные факты были проверены в отдельных экспериментах), наблюдаемые изменения емкости межфазной границы могут быть объяснены только входом заряд-компенсирующих ионов в полимер и выходом из него. Очевидно, при наличии заряда на редокс-центрах полимера противоионы формируют на границе раздела полимер - электролит своеобразный двойной электрический слой, емкость которого регистрируется в данных экспериментах.

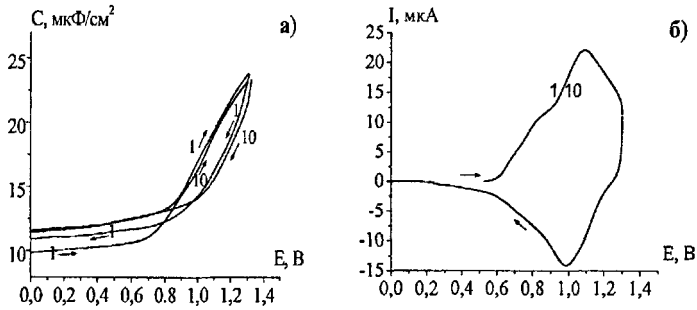


Рис. 7. Зависимость емкости межфазной границы (а) и вольтамперограммы (б) модифицированного электрода Au (0.008 cm^2)/поли-[Ni(SaltmEn)] в фоновом растворе (АН/0.1 моль/л ТЭАТФБ) при скорости изменения потенциала 0.02 В/с. Цифрами обозначены номера последовательных циклов сканирования потенциала. Условия формирования полимера: 10 циклов полимеризации (0.0 – 1.3 В), 0.02 В/с, 1×10^{-3} моль/л [Ni(SaltmEn)], АН/0.1 моль/л ТЭАТФБ.

Исследование термической устойчивости исходных комплексов и полимеров на их основе

Термическая устойчивость электроактивных редокс-полимеров является важной характеристикой данных соединений с точки зрения их перспективного практического использования в различных устройствах. Систематические данные о термической устойчивости полимерных комплексов поли-[M(Schiff)] в литературе отсутствуют.

На термогравиметрических кривых исходных соединений существенная убыль массы образцов имеет место при температурах выше $320 \text{ }^\circ\text{C}$. Основными продуктами разложения исследуемых комплексов являются азот, оксид углерода (II), углеводороды, а также металлические никель и палладий. В частности, для случая [Ni(SalEn)] остаточная масса образца (17.0%) хорошо согласуется с расчетной величиной остаточной массы (17.1%), соответствующей образованию металлического никеля в качестве твердого продукта разложения. Те же вещества были зафиксированы при термическом разложении полимеров.

Разложение полимерных соединений с образованием газообразных продуктов начинается при температурах более $340 \text{ }^\circ\text{C}$. За характеристическую температуру разложения полимера была выбрана точка, соответствующая первому эндотермическому минимуму на ДТА-кривых. В таблице 7 приведены температуры разложения исследуемых полимеров.

Основные результаты исследования термической устойчивости полимеров и исходных комплексов можно сформулировать следующим образом:

- температуры разложения полимеров близки и мало зависят от состава полимеров;

- полимеры более устойчивы к разложению при термическом воздействии, чем исходные комплексы: при нагревании до 800 °С полимеры теряют около 30% массы, в то время как исходные комплексы - более 80 %;

- при нагревании до температуры, меньшей температуры разложения, наблюдается лишь незначительная потеря электрохимической активности полимеров. Так, при нагревании поли-[Ni(SaltmEn)] в течение 15 часов в атмосфере аргона при 125 °С наблюдается 20%-ое, а на воздухе при тех же условиях - 30%-ое уменьшение количества электричества, расходуемого на окисление-восстановление полимера.

Табл. 7. Температуры разложения полимеров.

Полимерный комплекс	Температура разложения полимера, °С	Полимерный комплекс	Температура разложения полимера, °С
поли-[Ni(SalEn)]	370	поли-[Pd(SalEn)]	375
поли-[Ni(SaltmEn)]	375	поли-[Pd(SaltmEn)]	385
поли-[Ni(CH ₃ O-SaltmEn)]	380	поли-[Pd(CH ₃ O-SaltmEn)]	390

Выводы

1. Осуществлен синтез полимерных комплексов палладия с лигандами N,N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(салицилиденимином) и N,N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(3-метоксисалицилиденимином).
2. На основании вольтамперометрических исследований предложен механизм электроокисления комплексов никеля и палладия с основаниями Шиффа на поверхности стеклографитового электрода
3. Предложена и экспериментально обоснована методология регулирования структуры полимерных комплексов никеля и палладия с основаниями Шиффа в зависимости от направления их дальнейшего использования (концепция структурирования полимеров на молекулярном уровне). В частности, определены условия формирования полимеров, характеризующихся высокой скоростью транспорта заряда (потенциал формирования, состав исходных соединений, природа растворителя и фонового электролита).
4. С использованием метода сканирующей электронной микроскопии установлена взаимосвязь морфологии полимерных комплексов никеля и палладия с основаниями Шиффа с условиями синтеза полимеров.
5. С использованием *in situ* метода измерения емкости межфазной границы электрод-полимер-раствор получено экспериментальное подтверждение миграции ионов фонового электролита в полимер (из полимера) при изменении зарядового состояния редокс-центров.

6. Установлено, что полимерные комплексы никеля и палладия с основаниями Шиффа характеризуются высокой термической устойчивостью. Термическое разложение полимеров происходит при температурах выше 370 °С

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Гаманьков П.В., Васильева С.В., Герман Н.А., Тимонов А.М. Закономерности электрополимеризации комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа // Электрохимия. 2001. Т.37. №3. С.363-367 (0.313 пл.УО.063 пл.).
2. Гаманьков П.В., Чепурная И.А. Исследование редокс-процессов в полимерных комплексах палладия и никеля с основаниями Шиффа // Вестник студенческого научного общества РГПУ им. А.И. Герцена. Санкт-Петербург. 2001. С.158-163 (0.375 пл./О.Ш пл.).
3. Гаманьков П.В., Васильева С.В., Логвинов С.А., Чепурная И.А., Тимонов А.М. Редокс-процессы в пленках полимерных комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа // Электрохимия. 2003. Т. 39. №3. С 344-347 (0.25 пл./0.05 пл.).
4. Гаманьков П.В., Чепурная И.А., Родягина Т.Ю., Васильева С.В., Тимонов А.М. Влияние строения исходных соединений на процесс электрохимической полимеризации комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа // Электрохимия. 2003. Т. 39. №3. С. 348-351 (0.25 пл./0.05 пл.).
5. Гаманьков П.В., Чепурная И.А., Родягина Т.Ю., Васильева С.В., Тимонов А.М. Электрокаталитические свойства наноструктурированных полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа // Тезисы докладов XXI международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев. 2003. С 139-141 (0.19 пл./О.038пл.).
6. Гаманьков П.В., Чепурная И.А., Родягина Т.Ю., Логвинов С.А., Васильева С.В., Тимонов А.М. Структурирование полимерных металлокомплексов с помощью заряд-компенсирующих ионов // Тезисы докладов XXI международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев. 2003. С 404-405 (0.125 пл./0.021 пл.).

Отпечатано в ООО «АкадемПринт».
С-Пб. ул. Миллионная, 19 Тел.: 315-11-41.
Подписано в печать 17.09.04.
Тираж 100 экз.

№ 18008

РНБ Русский фонд

2005-4

16695