

На правах рукописи

Масалович Мария Сергеевна Mas

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ФОТО- И
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ Ni(II), Cu(II), Pd(II) И Pt(II) С
ЛИГАНДОМ 8-ОКСИХИНОЛИН**

Специальность 02 00 01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2008



Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Российский государственный педагогический университет имени А И Герцена»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
ШАГИСУЛТАНОВА Гадила Ахатовна

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор
БЕЛЯЕВ Александр Николаевич

доктор химических наук, профессор
ПАК Вячеслав Николаевич

Ведущая организация

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «26» июня 2008 года в ____ часов, ауд ____ на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212 230 10 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу 190013, Санкт-Петербург, Московский пр д 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, факс 712-77-91, Email dissovet@lti-gti.ru

Автореферат разослан « 19 » _____ мая 2008 г

Ученый секретарь совета
к х н , доц



Кескинов В А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Исследования электроактивных полимеров продолжают успешно развиваться, выявляя преимущества новых систем, отвечающих растущим требованиям к высокотехнологичным материалам. Такие материалы обладают широким спектром свойств и возможностей применения, в том числе включающих средства защиты от коррозии, катализаторы, электрохромные устройства, химические сенсоры и батареи.

В последние годы заметное место среди исследуемых полимерных материалов занимают так называемые редокс-полимеры, строение которых характеризуется закономерным чередованием окисленных и восстановленных молекулярных фрагментов.

Одним из важнейших типов редокс-полимеров являются редокс-полимеры на основе комплексов переходных металлов. К настоящему времени методом электрохимической полимеризации получены и изучены полимерные системы на основе комплексных соединений ряда переходных металлов с би- и тетрадентатными макроциклическими лигандами N_2O_2 -, N_4 - и NO -типов. Тонкослойные ярко окрашенные полимеры обладают способностью к быстрым обратимым твердофазным окислительно-восстановительным реакциям под влиянием внешнего электрического поля, а также под воздействием квантов света видимого и УФ диапазона.

Это открывает перспективы для решения ряда научных и практических задач, в том числе проблем создания сенсорных устройств, гетерогенного катализа, аккумуляирования и конверсии энергии света.

С целью разработки методов направленного синтеза высокоэффективных полимеров и ввиду актуальности и новизны фундаментальных исследований в области координационной химии полимеров принципиально важна широкая вариация используемых для синтеза исходных мономерных структур и лигандов.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР кафедры неорганической химии РГПУ им. А.И. Герцена по направлению №16 "Теоретическая и прикладная фотохимия комплексных соединений переходных металлов" в важнейшей междисциплинарной области научных знаний - фото-, электрохимии супрамолекулярных координационных соединений.

Цель работы. Разработка методов синтеза, синтез и исследование спектроскопических, электрохимических и фотоэлектрохимических свойств полимерных комплексных соединений переходных металлов с лигандом 8-оксихинолин.

Задачи исследования

- Изучение влияния природы макроциклического бидентатного лиганда (NO -типа) на строение и функциональные свойства электро- и фотоактивных

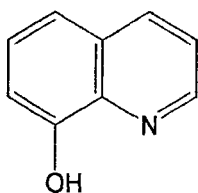
полимеров на основе комплексных соединений Ni(II), Cu(II), Pd(II) и Pt(II) с 8-оксихинолином

- Сравнительная характеристика электрохимических и фотоэлектрохимических свойств соединений поли[Ni(qol)₂], поли[Cu(qol)₂], поли[Pd(qol)₂] и поли[Pt(qol)₂]

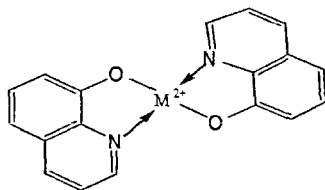
- Изучение возможностей метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии для описания электронного строения лиганда, мономерных соединений [M(qol)₂] и полимеров на их основе

Объекты исследования

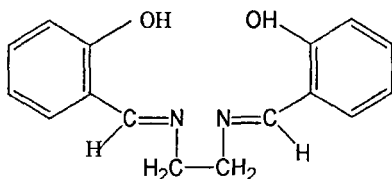
Объектами исследования выбраны комплексные соединения *транс*-строения [M(qol)₂] (qol = бидентатный лиганд 8-оксихинолин, M = Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II)), а также синтезированные на их основе макромолекулы полимерного типа



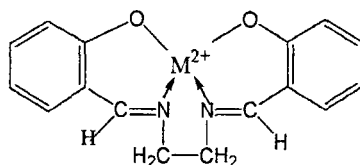
Hqol



[M(qol)₂]



H₂Salen



[MSalen]

Лиганд 8-оксихинолин – производное хиолина, бициклического соединения с конденсированными ядрами бензола и пиридина - представляет собой качественно новый лиганд по сравнению с ранее изученными в лаборатории нашей группы основаниями Шиффа типа Salen. Оба лиганда характеризуются наличием двух типов функциональных атомов азота и кислорода. Однако в лиганде Salen атомы азота входят в состав двух имино-групп, связанных между собой алифатическим мостом, а в 8-оксихинолине азот является гетероатомом и включен в ароматическую систему пиридинового цикла. Также необходимо отметить, что лиганд 8-оксихинолин в отличие от Salen является бидентатным, а комплексные соединения большинства переходных металлов на его основе имеют плоскостное *транс*-строение.

Научная новизна. Синтезированы и изучены новые электро- и фотоактивные полимерные соединения никеля(II), меди(II), палладия(II), платины(II) с лигандом 8-оксихинолин. Показана роль природы металлического центра в эффективности электрохимической полимеризации, а также эффективности электро- и фотостимулированного транспорта заряда.

Впервые в работе применительно к данному типу мономерных и полимерных комплексов использован метод рентгено-фотозлектронной спектроскопии.

По данным циклической вольтамперометрии установлены электропроводящие свойства полученных полимеров.

Электрохимическим, фотоэлектрохимическим и спектроскопическими методами установлена возможность получения прозрачных, электро- и фотохромных нано- и микроразмерных материалов.

Положения, выносимые на защиту.

- Условия оптимального синтеза полимеров, факторы влияния природы растворителя, времени, потенциала формирования, области и скорости сканирования потенциала на количественные характеристики полимеров: толщина h (мкм), коэффициент диффузии D_{ef} (см²/с)
- Характеристика физико-химических свойств изучаемых полимеров
- Анализ данных методов РФЭ, ИК и электронной спектроскопии в УФ и видимой областях для развития возможных механизмов образования и функционирования полимеров [M(qol)₂]

Теоретическая значимость. Полученный объем новых результатов при исследовании комплексных соединений переходных металлов с 8-оксихинолином вносит вклад в теоретические положения о закономерностях полимеризации металлоорганических комплексов, а также при обосновании их электропроводящих и фотоактивных свойств.

Практическая значимость. Синтезированные полимерные соединения обладают рядом практически важных свойств: способностью к обратимым окислительно-восстановительным процессам, электро- и фотостимулированному транспорту заряда в объеме полимерной фазы, электрохромными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты исследований были доложены на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2005" (Москва, 2005 г.) и "Ломоносов-2006" (Москва, 2006 г.), XIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2005» (Москва, 2005 г.), XVIII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006 г.), International Symposium on Molecular Photonics Devoted to the memory of acad A N Terenin (St-Petersburg, 2006 г.), Международной конференции по химической технологии ХТ' 07, посвященной 100-летию со дня рождения акад НМ Жаворонкова (Москва, 2007 г.), XXIII Международной Чугаевской

конференции по координационной химии (Одесса, 2007), Менделеевском съезде (Москва, 2007)

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в четырех статьях и восьми тезисах докладов на международных конференциях

Структура и объем работы Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, включает 67 рисунков, 20 таблиц, библиография – 113 наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности, научного и практического значения выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования

В **главе 1.1** «Обзора литературы» представлен анализ литературных данных, теоретических и экспериментальных работ, выполненных в области химии полимерных электропроводящих веществ

В **главе 1.2** приведены литературные данные о строении, спектрально-люминесцентных свойствах и электронно-возбужденных состояниях лиганда 8-оксихинолин и комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II), и Cu(II) на его основе

В **главе 2** «Методика проведения эксперимента» дано описание методик проведения исследований

Приведены методики синтезов мономерных объектов исследования и их идентификации Полученные соединения идентифицировали с помощью абсорбционной спектроскопии в области 200-1000 нм и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

На **рис 1** представлены электронные спектры поглощения (ЭСП) свободного лиганда и синтезированных комплексных соединений Для свободного лиганда характерно наличие коротковолновой ($\lambda = 310$ нм, $\epsilon = 2600$) внутрилигандной полосы поглощения, обусловленной спин-разрешенным оптическим ($\pi-\pi^*$)-переходом Комплексообразование 8-оксихинолина с Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II) сопровождается смещением внутрилигандной полосы поглощения в длинноволновую область ($\lambda_{\max} = 335 - 345$ нм) При этом в электронных спектрах поглощения комплексов

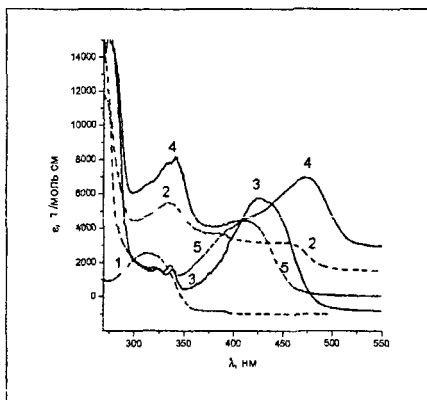


Рис 1 ЭСП Hqol (1), [Ni(qol)₂] (2), [Pd(qol)₂] (3), CHCl₃, [Pt(qol)₂] (4), [Cu(qol)₂] (5), CH₂Cl₂, C_{комп. лиганда} = 1 · 10⁻⁴ моль/л, T=293К

наблюдается вторая более длинноволновая высокоинтенсивная полоса с максимумами на 410 нм ($\epsilon = 4400$), 430 нм ($\epsilon = 5600$), 460 нм ($\epsilon = 3200$) и 475 нм ($\epsilon = 6900$) для $[\text{Cu}(\text{qol})_2]$, $[\text{Pd}(\text{qol})_2]$, $[\text{Ni}(\text{qol})_2]$ и $[\text{Pt}(\text{qol})_2]$ соответственно Согласно литературным данным наблюдаемые полосы в растворах комплексов преимущественно относятся к электронным переходам с внутрилигандным переносом заряда от кислорода к азоту, хотя не исключается и возможность d- π^* перехода, вероятность которого увеличивается в ряду $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Cu} \approx \text{Ni}$

Синтез полимеров осуществляли электрохимическим методом в положительной области потенциалов

Исследование структуры и свойств полимеров проводили с помощью следующих физико-химических методов циклической вольтамперометрии, электронной спектроскопии поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), инфракрасной спектроскопии отражения в области $16000 - 500 \text{ см}^{-1}$, фотоэлектрохимическим методом

Спектры поглощения в УФ и видимой областях растворов комплексов и полимеров регистрировали на спектрофотометрах СФ-2000 и Shimadzu UV - 2401 РС

Рентгеновские фотоэлектронные спектры снимали на электронном спектрометре Axis Ultra (Kratos Analytical, Англия) при возбуждении монохроматическим рентгеновским излучением Al K_α (1486,6 эВ) Базовый вакуум в спектрометре во время экспериментов составлял 5×10^{-7} Па Обработку спектров проводили с помощью программного пакета Vision2 фирмы Kratos Analytical Шкалу энергии связи калибровали по линии C 1s алифатического углерода ($E_{\text{св}} = 285,0 \text{ эВ}$) Точность определения атомной концентрации 10%

Электрохимические исследования комплексных соединений проводили в герметичной трехэлектродной иррексковой ячейке с разделенными пространствами для индикаторного, вспомогательного электродов и электрода сравнения В качестве индикаторного электрода применяли платиновую проволоку, запаившую в иррексковую оправу, и кварцевые стеклянные пластины с напылением оксида олова(IV) Вспомогательным электродом служила платиновая сетка с площадью поверхности $0,1 \text{ см}^2$ Все потенциалы приведены по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения, заполненному насыщенным раствором хлорида натрия В качестве фонового электролита использовали $0,1 \text{ М}$ раствор перхлората тетрабутиламмония (Bu_4NClO_4) в ацетонитриле и дихлорметане, которые электрохимически инертны в исследуемой области потенциалов В качестве задающего потенциал устройства использовали потенциостат-гальваностат "PC-PRO"

Фотоэлектрохимические исследования проводили в герметичной двухэлектродной ячейке из иррекса с разделенным пространством рабочего электрода и электрода сравнения В качестве электрода сравнения

использовали хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным водным раствором хлорида натрия. Образцы облучали моно- и полихроматическим светом лампы ДРШ-1000

Фотохимические исследования растворов комплекса $[Pt(qol)_2]$ проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути ($l = 1$ см), при непрерывном облучении растворов световым потоком лампы ДРШ-1000 в пределах заданного времени. Интенсивность светового потока рассчитывали с помощью ферриоксалатного актинометра. Квантовые выходы фотохимической реакции рассчитаны по измерению остаточной концентрации исходного комплекса, не вступившего в фотореакцию, а именно по уменьшению интенсивности люминесценции фотолизированного раствора.

Спектры люминесценции и возбуждения облученных и необлученных растворов $[Pt(qol)_2]$ при $T = 298K$ регистрировали на спектрофлюориметре “Флюорат-02-Панорама” (ООО “Люмэкс”). В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу высокого давления. Длину волны возбуждения устанавливали через монохроматор. Квантовый выход люминесценции определяли относительно $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ ($\Phi = 0,0284$).

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре IFS-88.

В *главе 3* изложены и обсуждены экспериментальные результаты электрохимического синтеза и исследований физико-химических свойств полимеров.

Электрохимический синтез полимеров осуществляли в двух режимах накопления: потенциодинамическом, при котором происходит циклическое изменение потенциала электрода в заданном пределе, и потенциостатическом при неизменном потенциале электрода.

Потенциодинамические условия формирования полимеров.

Методом циклической вольтамперометрии получены ЦВА-граммы (циклические вольтамперограммы) комплексов типа $[M(qol)_2]$ (рис 2). При сканировании потенциала в положительной области от 0 В до $+1,2 \pm 0,1$ В наблюдается появление анодной волны, сопровождающейся при изменении направления сканирования потенциала от $+1,2 \pm 0,1$ В до 0 В катодной волной, которая указывает на обратный процесс восстановления. При увеличении количества циклов сканирования потенциала электрода в растворах комплексов $[M(qol)_2]$ наблюдается постепенное увеличение максимумов анодных и катодных пиков тока, что свидетельствует о накоплении и стабилизации на электроде продуктов окисления поли $[M(qol)_2]$. Отмечено, что при достижении определенной толщины электроактивного вещества на поверхности электрода наблюдается постепенное снижение значений максимумов анодных и катодных волн,

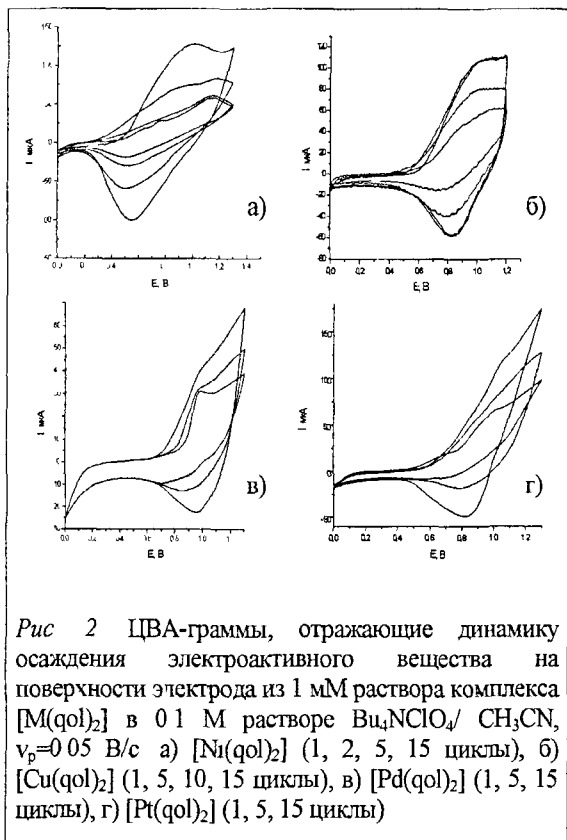


Рис 2 ЦВА-граммы, отражающие динамику осаждения электроактивного вещества на поверхности электрода из 1 мМ раствора комплекса $[M(qual)_2]$ в 0,1 М растворе Vu_4NClO_4/CH_3CN , $v_p=0,05$ В/с а) $[Ni(qual)_2]$ (1, 2, 5, 15 циклы), б) $[Cu(qual)_2]$ (1, 5, 10, 15 циклы), в) $[Pd(qual)_2]$ (1, 5, 15 циклы), г) $[Pt(qual)_2]$ (1, 5, 15 циклы)

свидетельствующее о прекращении увеличения количества электроактивного вещества на электроде, так называемой пассивации. Одной из возможных причин пассивации может быть необратимое окисление лиганда. Важнейшими критериями эффективности образования электропроводящих полимеров являются толщина h (мкм) и коэффициент диффузии D_a (cm^2/c). Толщина полимерной пленки представляет собой длину цепи молекулярных фрагментов комплекса в направлении, перпендикулярном плоскости электрода.

Толщину полимерной пленки рассчитывали с использованием величины количества электричества, затраченного на полное восстановление полимера за один цикл, путем интегрирования ЦВА-грамм, зарегистрированных при низкой (0,02 В/с) скорости сканирования потенциала. Коэффициент диффузии, количественный показатель скорости переноса заряда в полимерной матрице, рассчитывали с помощью уравнения Рендлса-Шевчика.

В таблице 1 представлены количественные характеристики полимеров, полученных в динамическом режиме при изменении потенциала от 0,0 до 1,2 В. Для комплексных соединений никеля и меди максимальное количество циклов сканирования потенциала, приводящее к росту полимерной пленки, составляет 15 и 7 соответственно, тогда как для платины и палладия – 35 и 40. Это определяет значительную разницу в толщине их электропроводящего слоя и скорости транспорта заряда.

При синтезе полимеров в *потенциостатических условиях*, т.е. при неизменном потенциале накопления, также было установлено, что

наибольшими значениями толщины пленки и коэффициента диффузии обладают поли[Pd(qol)₂] и поли[Pt(qol)₂] (таблица 1)

Таблица 1 Физико-химические характеристики полимеров, синтезированных в динамических и статических условиях (1мМ [M(qol)₂]/ 0.1 М Вu₄NClO₄/ CH₂Cl₂)

Комплекс	Динамические условия 0.0—1.2 В			Статические условия E _{нак} =1.1 В, τ=5мин	
	кол-во циклов max	h, мкм	D _{ст} , см ² /с	h, мкм	D _{ст} , см ² /с
[Ni(qol) ₂]	15	0.23	5.5 · 10 ⁻¹²	0.22	2.1 · 10 ⁻¹¹
[Cu(qol) ₂]	7	0.11	3.0 · 10 ⁻¹²	0.04	2.7 · 10 ⁻¹³
[Pd(qol) ₂]	40	2.0	5.1 · 10 ⁻¹¹	1.65	2.9 · 10 ⁻¹⁰
[Pt(qol) ₂]	35	1.4	7.3 · 10 ⁻¹¹	0.65	7.1 · 10 ⁻¹¹

На рис 3 представлены однократные ЦВА-граммы, полученные при сканировании потенциала в растворе чистого фонового электролита пленок поли[Pt(qol)₂], синтезированных в потенциостатическом режиме при различном времени накопления. При этом на ЦВА-граммах регистрируются анодные и катодные волны, характеризующие обратимый транспорт заряда в объеме полимерной фазы. Увеличение длительности синтеза до 45 и 60 мин сопровождается прекращением роста и уменьшением пика катодной волны соответственно, тогда как анодные максимумы продолжают расти. Такой результат можно связать с существованием в полимерной фазе остаточных структурных единиц полимера в окисленной форме, которые являются “ловушками” электронов.

Полученные ЦВА-граммы были использованы для расчетов толщины пленок поли[Pt(qol)₂], отличающихся временем синтеза.

С помощью величин *h* и *D_{ст}* можно определить оптимальные условия синтеза полимеров. Для определения времени синтеза, соответствующего максимальной толщине электроактивного слоя, были построены зависимости роста толщины полимеров от времени накопления. Эти зависимости носят экстремальный характер (рис 4). Экстремуму функции *h* = *f*(τ) соответствует оптимальное время накопления полимера.

В ходе электрохимических исследований было установлено, что потенциодинамическое накопление электроактивного вещества является оптимальным при выборе условий синтеза изучаемых полимеров на основе комплексов [Ni(qol)₂] и [Cu(qol)₂]. В отличие от них комплексные соединения [Pd(qol)₂] и [Pt(qol)₂] наиболее эффективно образуют полимеры в **потенциостатических условиях** при неизменном потенциале накопления (E_н=1.0 В). Таким образом, можно расположить изучаемые комплексы в ряд

по эффективности окислительной электрополимеризации в соответствии с ростом их толщины $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$

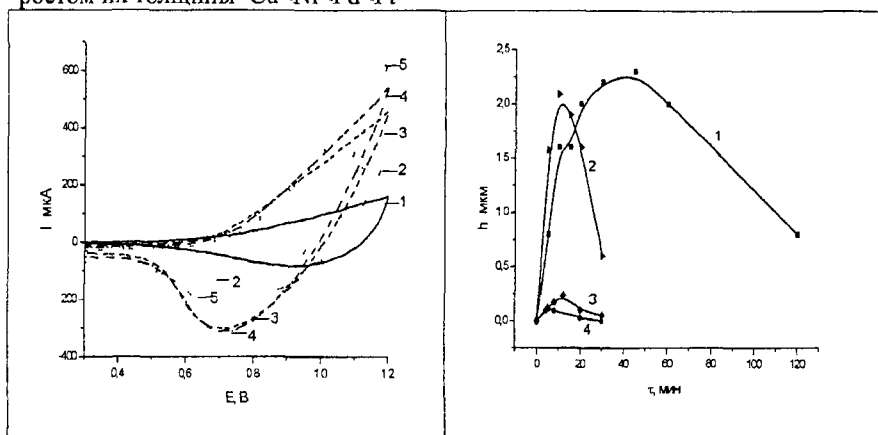


Рис 3 Однократные ЦВА-граммы, отражающие твердофазные окислительно-восстановительные процессы в образцах поли[Pt(qol)₂], синтезированных в потенциостатическом режиме при $E_{\text{ст}} = 1.0 \text{ В}$ 0.1 М $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $v_p = 0.01 \text{ В/с}$

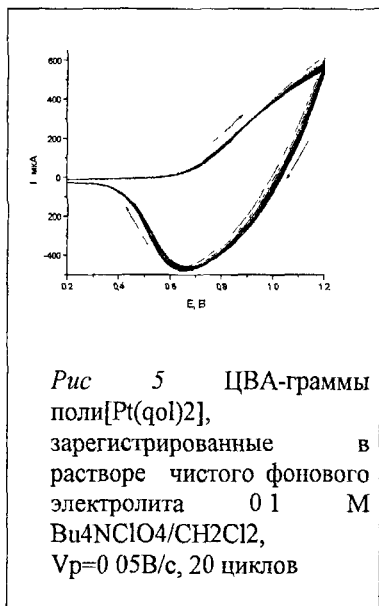
Время синтеза (мин) 1 - 5 0, 2 - 15 0, 3 - 30 0, 4 - 45 0, 5-60 0

Рис 4 Зависимость толщины h ($\mu\text{м}$) от времени накопления τ (мин) пленок поли[Pt(qol)₂] (1), поли[Pd(qol)₂] (2), синтезированных в статических условиях ($E_{\text{ст}} = 1.0 \text{ В}$) и поли[Ni(qol)₂] (3), поли[Cu(qol)₂] (4), полученных в динамических условиях (0.0-1.2 В) 1 мМ $[\text{M}(\text{qol})_2]/0.1 \text{ М}$ $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $V_p = 0.05 \text{ В/с}$

Из рис 4 видно, что максимальные толщины платиновых и палладиевых полимеров на порядок превышают аналогичные показатели для никелевых и медных полимеров. При этом скорость транспорта заряда в полимерных матрицах ($D_{\text{ст}}$) платины и палладия также на порядок выше, чем в медных и никелевых. Обобщенные результаты исследований оптимальных условий синтеза полимерных комплексных соединений $[\text{M}(\text{qol})_2]$ представлены в таблице 2.

Важными практическими свойствами синтезированных полимерных пленок является их электропроводность, электрохимическая устойчивость при изменении потенциала электрода в растворе фонового электролита, электрохромные свойства и фотоэлектрохимическая активность.

Электропроводность и электрохимическая устойчивость. Все изученные полимерные системы обладают электропроводящими свойствами в электролитной среде. Электрод с нанесенным на его поверхность полимером $[\text{M}(\text{qol})_2]$ переносили в раствор чистого фонового электролита, регистрировали циклические вольтамперограммы поли[$\text{M}(\text{qol})_2$] (рис 5),



которые являются электрохимической характеристикой индивидуальных полимерных соединений. При многократном циклическом изменении потенциала электрода от 0.0 В до 1.2 В с иммобилизованными пленками поли[Pd(qol)2] и поли[Pt(qol)2] в дихлорметановом растворе фонового электролита регистрируемые на ЦВА-граммах анодные и катодные пики тока сохраняют свое положение. Это подтверждает устойчивый характер обратимого транспорта заряда в объеме полимерного вещества. Полимерные комплексы [Ni(qol)2] и [Cu(qol)2] демонстрируют меньшую электрохимическую стабильность, так как при продолжительном воздействии электрического поля, на ЦВА-граммах отмечается падение анодных и катодных

максимумов до полного разрушения полимера за 15-20 циклов.

Электрохромные свойства. При циклическом изменении потенциала электрода от 0.0 до 1.2±0.1 В в растворе фонового электролита визуально фиксируются обратимые изменения цвета полимерных пленок. Наблюдаемые превращения свидетельствуют об окислительно-восстановительных процессах, происходящих в полимерном слое с увеличением потенциала восстановленная форма ($E \leq 0.6$ В) становится редокс формой, содержащей достаточное количество и окисленных и восстановленных фрагментов, впоследствии превращаясь в окисленную.

Таблица 2 Оптимальные условия синтеза полимерных комплексов и их основные физико-химические характеристики

Комплекс	Р-ль	$E_{\text{отг}}^{\text{пак}}$, В	h_{max} , мкм	D_{Cl_2} , см ² /с при h_{max}	Цвет ред/ок формы
[Ni(qol)2]	CH2Cl2	0.0—1.2	0.23	$5.5 \cdot 10^{-12}$	Желто-зеленый/ медно-розовый
[Cu(qol)2]	CH2Cl2	0.0—1.1	0.13	$3.8 \cdot 10^{-12}$	Болотно-зеленый /коричневый
[Pd(qol)2]	CH2Cl2	1.0 (10 мин)	2.09	$6.6 \cdot 10^{-11}$	оранжевый/ зеленый
[Pt(qol)2]	CH2Cl2	1.0 (45 мин)	2.3	$4.9 \cdot 10^{-11}$	Кирпично-красный/ бордово-коричневый

форму ($E \geq 10$ В) Обратная развертка потенциала от 12 до 00 В сопровождается возвращением к исходной, как правило, более светлой окраске, характерной для восстановленной формы полимера (таблица 2)

Ранее в нашей группе было установлено, что способность полимерных соединений на основе комплексов типа [MSalen] к обратимым окислительно-восстановительным процессам в твердой фазе полимера и существованию в виде окисленной и восстановленной форм связана с обратимым изменением системы сопряжения в макроциклическом кольце каждой структурной единицы, а именно изменением ароматичности фенильных колец

Фотоэлектрохимическая активность Полимерные системы $[M(qol)_2]$ являются фоточувствительными в растворе чистого фонового электролита При непрерывном облучении электрода с осажденной на его поверхности пленкой поли $[M(qol)_2]$ в растворе фонового электролита регистрируется рост потенциала (ΔE^{hv}) Такое явление называется фотовольтаическим эффектом В литературе существует мало сведений о природе фотоэффекта Предположительно, при действии квантов света на полимер происходит последовательное окисление фрагментов полимерной цепи, стабилизируемое проникновением внутрь противоионов фонового электролита Последовательный перенос заряда в полимерной мембране вызывает скачок потенциала, или фотовольтаический эффект

На рис 6 показана характерная кривая изменения потенциала электрохимически модифицированного электрода тонкослойным поли $[Ni(qol)_2]$ В начале воздействия света регистрируется резкий подъем кривой потенциала, которая постепенно переходит в плато Плато на рисунке отражает окончание процесса окисления и достижения состояния равновесия, когда скорость процессов фотоактивации и дезактивации равны Максимальные значения составляют 80, 120, 85 и 350 мВ для Ni, Cu, Pd и Pt полимеров соответственно Высокое значение фотопотенциала поли $[Pt(qol)_2]$ является одним из самых высоких,

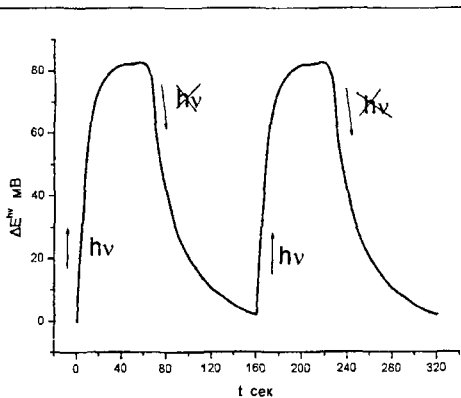


Рис 6 Кривая изменения потенциала электрода ΔE^{hv} (мВ) с нанесенным пленочным полимером поли $[Ni(qol)_2]$ под действием полихроматического светового потока в 0.1 М растворе Vc_4NClO_4/CH_3CN , $h_{шт}=0.17$ мкм

зафиксированных для тонкослойных металлополимеров, и сопоставимо по величине с такой классической фотоэлектрохимически активной системой как поли[PtSalen] ($\Delta E^{hv} = 370$ мВ)

С целью выяснения состава и структуры индивидуальных полимерных веществ был проведен анализ их электронных, рентгенофотоэлектронных (РФЭ) и ИК спектров

Накопление продуктов окисления на оптически прозрачном электроде позволило зарегистрировать *электронные спектры поглощения полимеров в УФ и видимой областях* в окисленной и восстановленной формах (рис 7) Спектры раствора исходного мономерного комплекса (рис 1) и полимерных пленок в пределах 300-400 нм имеют сходный характер и характеризуются высокоинтенсивным поглощением, обусловленным электронными переходами $\pi-\pi^*$ - типа Наличие изосбестической точки (440 нм) в спектрах полимеров позволяет сделать вывод о существовании равновесия между окисленными и восстановленными фрагментами в составе обеих форм полимерного продукта Для ЭСП полимерных пленок $[Pt(qol)_2]$, также как и мономерного комплекса наблюдаются высокоинтенсивные полосы низкой энергии с максимумами $\lambda = 465$ нм для окисленной и $\lambda = 485$ нм для восстановленной форм, обусловленные переходом ПЗВЛ $O \rightarrow N$ Смещение максимума длинноволновой полосы поглощения типа перенос - заряда в синюю область для пленки в окисленном состоянии, по-видимому, связано с увеличением энергетического зазора между связывающими молекулярными орбиталями с участием кислорода и разрыхляющими орбиталями с участием азота вследствие понижения энергии электродефицитных атомов кислорода в окисленных фрагментах лиганда, что согласуется предположением о преимущественно лигандной природе электрохимического окисления комплексов

В то же время в ЭСП окисленной формы наблюдается новая широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda_{max} = 800$ нм Опираясь на литературные данные по ЭСП органических полимеров, появление данной полосы поглощения в красной области спектра, можно связать с наличием подвижных носителей заряда - катион-радикалов Мобильность катион-радикалов обусловлена возможностью их транспорта под действием электрического поля вдоль полимерной цепи путем реорганизации двойных и одиночных связей в сопряженной системе При высокой степени окисления с одновременным введением ионов фонового электролита в полости полимерной мембраны количество катион-радикалов возрастает, что соответственно приводит к росту проводимости полимера и переходу последнего от изолятора к веществу с полупроводниковыми свойствами

Результаты исследования поли $[Pt(qol)_2]$ методом *ИК-спектроскопии* согласуются с предположением о том, что окисленная форма является электропроводящей, тогда как восстановленная форма проявляет диэлектрические свойства Так, поли $[Pt(qol)_2]$ в окисленной форме

характеризуется практически полным поглощением ($T \approx 0$) в ближней ИК-области ($14000 - 4000 \text{ см}^{-1}$) (рис 8) Из литературных данных по ЭСП полианилина известно, что интенсивное поглощение в области $1000 - 2000 \text{ нм}$ ($8000 - 4000 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует о наличии делокализованных поляронов (катион-радикалов) В то же время для восстановленной формы полимера наблюдается рост коэффициента пропускания T , свидетельствующий о снижении концентрации катион-радикалов и потере электропроводности Для сравнения на рис 8 приведен спектр мономера, демонстрирующий полное отсутствие электропроводности

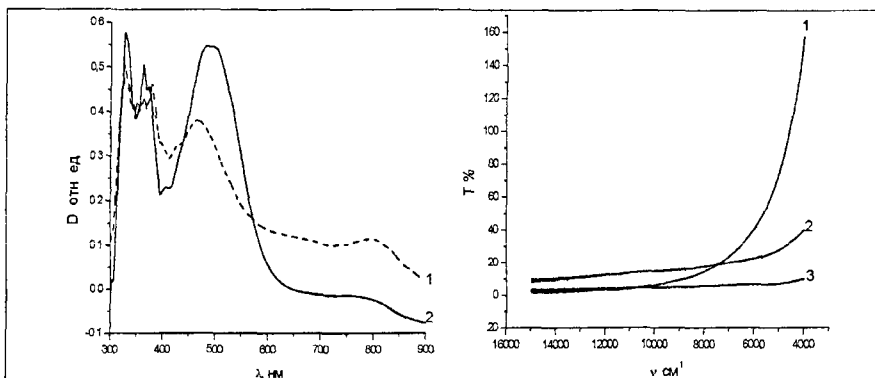


Рис 7 Электронные спектры поглощения полимеров $[Pt(qol)_2]$ в 1-окисленной (1 0 В) и 2-восстановленной (0 2 В) формах

Рис 8 График зависимости коэффициента пропускания $T \%$ от частоты ИК-излучения $\nu \text{ (см}^{-1}\text{)}$ 1- $[Pt(qol)_2]$, 2-поли $[Pt(qol)_2]$ в восстановленной форме, 3-поли $[Pt(qol)_2]$ в окисленной форме

Исследования лиганда, мономерных и полимерных соединений **методом РФЭС** позволили определить их качественный и количественный состав зарядовые состояния элементов главным образом, металлических центров, а также характер распределения электронной плотности как в молекулах исходных мономеров, так и в полимерных структурах

В табл 3 приведены результаты РФЭС исследований для свободного лиганда, комплексов и соответствующих полимеров

Отмечено, что при комплексообразовании энергия связи $1s$ электронов атома азота возрастает вследствие образования σ -донорной связи с участием неподеленной электронной пары и смещения электронной плотности на металлический центр Возникающий при этом эффективный положительный заряд на атоме азота приводит к увеличению энергии связи внутренних электронов с ядром атома азота На атоме азота возникает положительный

химический сдвиг энергии от 11 до 16 эВ в зависимости от природы металлического иона величина эффективного положительного заряда на атоме азота возрастает по мере увеличения акцептирующей способности металлического центра $Cu \approx Ni - Pd - Pt$

Что касается влияния координации с металлом на энергии связи 1s электронов с ядром атома кислорода, то здесь наблюдается уменьшение до -12 эВ Отрицательный химический сдвиг линии O 1s по сравнению со свободным лигандом, по-видимому, обусловлен тем, что протон нейтрализует электронный заряд фенольного кислорода в 8-оксихинолине сильнее, чем ион металла в комплексе, вследствие чего возникает увеличение электронной плотности на атоме кислорода Кроме того, в этом случае могут проявляться π -акцепторные свойства кислорода, происходит дополнительное смещение электронной плотности от металлического центра на кислород

Таблица 3 Энергии связи внутренних электронов и химические сдвиги основных атомных компонент в лиганде, мономерных и полимерных соединениях

Вещество	E _{св} эВ			Вещество	E _{св} эВ		
	O 1s	N 1s	M		O 1s	N 1s	M
Hqol	532 6	399 0	-	-	-	-	-
[Ni(qol) ₂]	531 8 (-0 8)	400 1 (+1 1)	856 1	поли[Ni(qol) ₂]	531 9 (+0 1)	399 2 (-0 9)	855 3 (-0 8)
[Cu(qol) ₂]	531 4 (-1 2)	400 1 (+1 1)	935 2	поли[Cu(qol) ₂]	531 7 (+0 3)	399 1 (-1 0)	934 4 (-0 8)
[Pd(qol) ₂]	531 6 (-1 0)	400 5 (+1 5)	338 7	поли[Pd(qol) ₂]	531 9 (+0 3)	400 0 (-0 5)	338 1 (-0 6)
[Pt(qol) ₂]	531 6 (-1 0)	400 6 (+1 6)	73 4	поли[Pt(qol) ₂]	531 4 (-0 2)	400 3 (-0 3)	73 0 (-0 4)

В скобках () приведены значения химических сдвигов относительно свободного лиганда Hqol

В скобках () приведены значения химических сдвигов относительно мономерных соединений [M(qol)₂]

Таким образом, в случае комплексообразования электронная плотность смещается от атома азота к атому кислорода через металлический центр Приведенные результаты косвенно подтверждают отсутствие у свободного лиганда способности к окислительной электрополимеризации, так как электронное состояние кислорода в комплексном соединении, возможно, является ключевым

При сравнении наиболее интенсивных линий в спектрах мономеров и соответствующих полимеров необходимо отметить, что энергия связи внутренних электронов атомов азота понижается на величину до 10 эВ в случае полимерного соединения меди(II)

При этом 1s электроны кислорода в полимерных соединениях никеля, меди и палладия, наоборот, повышают свою энергию Также необходимо отметить отрицательный химический сдвиг энергии внутренних электронов

всех четырех металлических центров Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в ходе электрополимеризации смещение электронной плотности происходит по обратному вектору движения, установленному при комплексообразовании, т.е. от кислорода на азот и металлический центр Следовательно, в рамках модели локализованных молекулярных орбиталей можно сделать вывод о преимущественном участии лиганд-центрированных орбиталей в процессе электрохимического окисления

Предположение о лигандной природе электрохимических процессов, основанное на анализе данных РФЭС, находится в соответствии с данными электронной спектроскопии поглощения мономерных комплексных соединений переходных металлов с 8-оксихинолином (рис 1) Согласно литературным данным полосы низкой энергии в электронных спектрах соединений $[M(qol)_2]$ отнесены к переходу типа внутрелигандного переноса заряда с кислорода на азот Следовательно, в роли высшей заполненной молекулярной орбитали, которая может принимать участие в окислительных процессах, выступает преимущественно лиганд-центрированная орбиталь

Принципиальная возможность электрохимической полимеризации комплексных соединений в отличие от индивидуального лиганда, вероятно, определяется стабилизирующей ролью металлического центра, который, координируя вокруг себя два лиганда в транс-положении, увеличивает «объем» π -системы за счет образования низкой по энергии общей молекулярной орбитали (π -МО) и способен участвовать в электронном транспорте с одного макроцикла на другой

В главе 4 изложены и обсуждены экспериментальные результаты исследования фотохимической активности комплексного соединения $[Pt(qol)_2]$

Необходимость изучения фотохимических процессов с участием комплексных соединений $[M(qol)_2]$ была связана с исследованием возможности образовывать полимерные соединения под действием квантов света В ходе фотохимических исследований было установлено, что фотоактивным является только комплексное соединение платины(II)

На рис 9 представлены спектры поглощения необлученного и облученных растворов, полученных на разных стадиях облучения Как видно из рис , при *возрастании времени облучения* раствора $[Pt(qol)_2]$ происходит постепенное уменьшение обоих максимумов полос поглощения, отражающее снижение концентрации исходного вещества В то же время наблюдается рост оптической плотности в областях спектра, где поглощение $[Pt(qol)_2]$ минимально или отсутствует

Появление новых мало интенсивных полос, а также наличие на кривых поглощения изосбестических точек свидетельствует о накоплении в ходе фотохимической реакции продукта, находящегося в равновесии с исходным

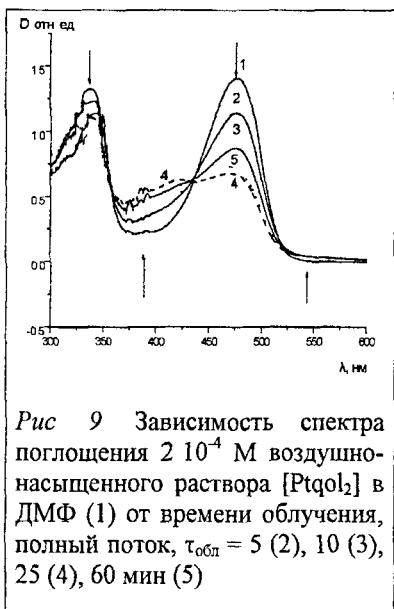
веществом. Необходимо также отметить, что появление новых мало разрешенных полос с $\lambda \approx 350-425$ нм и $\lambda \approx 520-600$ нм, смещенных в красную область по отношению к максимумам исходного вещества, по-видимому, отражают процессы молекулярной ассоциации в ходе фотохимической реакции.

Так батохромный сдвиг полос поглощения продукта фотохимической реакции относительно спектров исходного комплексного мономера при изучении фотохимических процессов с участием [PtSalen] был отнесен к образованию димерного продукта. Появление полос в красной области связывается с уменьшением энергетического зазора между нижней свободной и верхней занятой орбиталью в результате молекулярной ассоциации, что существенно облегчает переход между ними.

Изучено влияние на скорость фотохимической реакции природы растворителя, длительности облучения, энергии и интенсивности светового потока, концентрации комплекса, а также влияние кислорода.

С целью изучения типа электронно-возбужденных состояний, отвечающих за образование изучаемого продукта фотореакции, было проведено сравнение **спектрально-люминесцентных характеристик** исходного комплекса [Pt(qol)₂] и продуктов фотореакции,

Рис 9 Зависимость спектра поглощения $2 \cdot 10^{-4}$ М воздушно-насыщенного раствора [Ptqol₂] в ДМФ (1) от времени облучения, полный поток, $\tau_{обл} = 5$ (2), 10 (3), 25 (4), 60 мин (5)



полученных на разных стадиях облучения. Ранее было установлено, что излучательный переход исходного соединения протекает из единственного низшего ε в с типа ³ПЗВЛ.

В ходе фотохимических исследований было сделано предположение о смешанном характере фотохимически активного ε в с (³ПЗВЛ + ³ПЗМЛ), что подтверждается данными РФЭС о наличии Pt(IV) в составе фотолита.

В результате анализа спектров люминесценции, возбуждения и поглощения в УФ и видимой области исходного вещества и продукта было установлено, что продукт фотолитиза является люминесцентно не активным.

Методом РФЭС было показано присутствие платины(IV) и платины(II) в соотношении 1:2, а также карбоксильных и карбонильных групп, свидетельствующих о протекании фотостимулированных окислительных процессов с участием кислорода воздуха. Таким образом, было сделано

предположение об образовании сложной макромолекулярной структуры и показано, что природа полимера на основе $[\text{Pt}(\text{qol})_2]$ и продукта фотохимической реакции различна. Обсуждается возможная структура продукта фотолиза.

ВЫВОДЫ

1 Впервые установлена принципиальная возможность образования тонкопленочных электропроводящих, электрохромных и фоточувствительных полимеров на основе комплексов никеля(II), меди(II), палладия(II) и платины(II) с лигандом 8-оксихинолин.

2 Выявлено, что пленки на основе поли $[\text{Ni}(\text{qol})_2]$, поли $[\text{Cu}(\text{qol})_2]$ с наибольшими показателями толщины электропроводящего слоя и коэффициента диффузии образуются в потенциодинамическом режиме при циклическом изменении потенциала электрода от 0 до $1,2 \pm 0,1$ В, а полимеры на основе $[\text{Pt}(\text{qol})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{qol})_2]$ – в потенциостатическом при $E_{\text{н}} = 1,0$ В ($E_{\text{н}} = 1,1$ В) и использовании дихлорметана в качестве растворителя.

3 Установлено, что пленки поли $[\text{Pt}(\text{qol})_2]$ и поли $[\text{Pd}(\text{qol})_2]$ характеризуются наибольшими максимальными значениями толщины и коэффициента диффузии, а также наиболее высокой устойчивостью к обратимому транспорту заряда в электролитной среде по сравнению с пленками поли $[\text{Ni}(\text{qol})_2]$ и поли $[\text{Cu}(\text{qol})_2]$.

4 Показано, что все изученные полимерные пленки фотоактивны. Зарегистрирована высокая степень редокс обратимости транспорта заряда в тонких пленках полимеров $[\text{M}(\text{qol})_2]$ под действием полихроматического света ($\Delta E^{\text{th}} = 50 - 350$ мВ).

5 Методами ИК и электронной спектроскопии в УФ и видимой областях подтверждено предположение, что электропроводящими свойствами обладает только окисленная и редокс формы полимера.

6 Выявлено, что в электрохимической полимеризации существенную роль играет изменение характера распределения электронной плотности в лиганде.

7 Показано, что характерной особенностью комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{qol})_2]$ является способность к фотостимулированной окислительной агрегации.

Список публикаций

1 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Синтез и свойства нового фото- и электроактивного полимера на основе комплекса Ni(II) с 8-оксихинолином* // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2005”, Москва 2005 г 2 С 52

2 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Анодная полимеризация комплексов Ni(II) и Pd(II) с 8-оксихинолином* // Материалы

- XIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2005», Москва 2005 т XIX №3 С 102-105
- 3 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Комплекс Ni(II) с 8-оксихинолином как новая структурная единица для электрохимического синтеза фото- и электроактивных полимеров* // Журн неорг хим 2006 Т 51 № 9 С 1591-1596
- 4 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Новый фото- и электроактивный полимер на основе комплекса Pt (II) с 8-оксихинолином* // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2006”, Москва 2006 т 2 С 82
- 5 Шагисултанова Г А, Ардашева Л П, Борисов А Н, Губасова Т Н, Масалович М С, Орлова И А, Семенистая Т В *Полимерные комплексы металлов платиновой группы с макроциклическими лигандами как основа для создания новых фото- и электроактивных материалов* // Тезисы докладов XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов г Москва, 2006 г т 1 С 57-58
- 6 M S Masalovich, T N Gubasova, L P Ardasheva, G A Shagisultanova *Photochemical processes in [Pt(qol)₂] and [Pt(meSal)₂] solutions* // Book of abstracts Interational Symposium on Molecular Photonics Devoted to the memory of acad A N Terenin St -Petersburg, 2006 С 79-80
- 7 Шагисултанова Г А, Масалович М С, Ардашева Л П *Электропроводящие полимеры на основе комплекса транс-[Pt(qol)₂]* // Журн прикладной химии 2007 т 80 № 6 С 994-1001
- 8 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Новые электропроводящие полимеры на основе комплексов Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с 8-оксихинолином* // Химическая технология Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии ХТ' 07 Москва, 2007 т 3 С 114-116
- 9 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Тонкопленочные электропроводящие полимеры на основе комплексов Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с 8-оксихинолином* // Журн прикладной химии 2007 т 80 №8 С 1391-1393
- 10 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Фотохимические реакции в растворах комплексного соединения платины(II) с 8-оксихинолином* // Журн прикладной химии 2007 Т 80 №12 С 1998-2006
- 11 Масалович М С, Ардашева Л П, Шагисултанова Г А *Строение и свойства макромолекул полимерного типа на основе [Pt(qol)₂]* // Сборник тезисов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, г Одесса, 2007 С 520
- 12 Шагисултанова Г А, Ардашева Л П, Масалович М С *Фоточувствительные люминесцирующие электропроводящие полимеры для создания многофункциональных материалов и устройств* // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии г Москва, 2007 т 2 С 607