

УДК 544.65

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С ЛИГАНДОМ N,N'-БИС(3-МЕТОКСИСАЛИЦИЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИН¹

© 2023 г. Е. А. Смирнова^{a, *}, И. А. Чепурная^{a, **}

^aФизико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: esmirnova@mail.ioffe.ru

**e-mail: ichepurnaya@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 12.02.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

В работе представлены результаты исследования процессов электрохимического окисления и восстановления пленок полимерного комплекса никеля(II) с лигандом N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)этилендиамин в растворах электролитов на основе 1,2-дихлорэтана и ацетонитрила, полученные методами *in situ* измерения проводимости и кварцевой микрогравиметрии в сочетании с циклической вольтамперометрией. Показано, что природа электролитного растворителя существенно влияет на характер изменения электрической проводимости полимера и условий массопереноса ионов и растворителя на границе раздела полимер/раствор при переходе пленки между различными степенями окисления в ходе редокс-превращений.

Ключевые слова: проводящий полимер, полимерный металлокомплекс, лиганд саленового типа, электронно-ионная проводимость, кварцевая микрогравиметрия

DOI: 10.31857/S0424857023110129, **EDN:** NSWYAU

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных подходов к направленному синтезу практически значимых материалов и управлению их свойствами является одним из ключевых направлений работ по созданию технологий и устройств нового поколения. Обладая уникальной совокупностью характеристик (электрохимической активностью в широком диапазоне потенциалов, каталитической активностью по отношению к ряду редокс-процессов, фотохимической активностью, высокой химической и термической устойчивостью), полимерные формы комплексов никеля(II) с редокс-активными саленовыми лигандами [1, 2] являются значимыми функциональными материалами с высоким потенциалом применения в различных областях [3–5]. К лигандам саленового типа относятся продукты конденсации замещенных производных салицилового альдегида с диаминами различного состава. Окислительная электрополимеризация плоскоквадратных комплексных соединений никеля(II) с саленовыми лигандами позволяет

получить электрохимически активные модифицирующие пленки поли-[Nisalen] на токопроводящих поверхностях. Данные пленки представляют собой трехмерные матрицы, в которых цепочечные фрагменты с ковалентными связями углерод-углерод между фенильными кольцами соседних звеньев [Nisalen] (рис. 1a) образуют различные надмолекулярные структуры [5]. Ионы металла при этом непосредственно встроены в основные полимерные цепи на молекулярном уровне [6], что обеспечивает дополнительные возможности управления функциональными свойствами полимеров по сравнению с чисто органическими материалами.

Варьирование потенциала электрода-подложки обеспечивает переход полимерной пленки поли-[Nisalen] между нейтральным (незаряженным) и окисленным состояниями. Избыточный положительный заряд, возникающий на фрагментах полимерной структуры, компенсируется анионами фонового электролита, входящими в пленку при окислении (допирование) и выходящими из нее при восстановлении окисленной пленки до исходной нейтральной формы (дедопирование) [7–9]. Таким образом, никель-саленовые полиме-

¹ По материалам XX Всероссийского Соперования “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

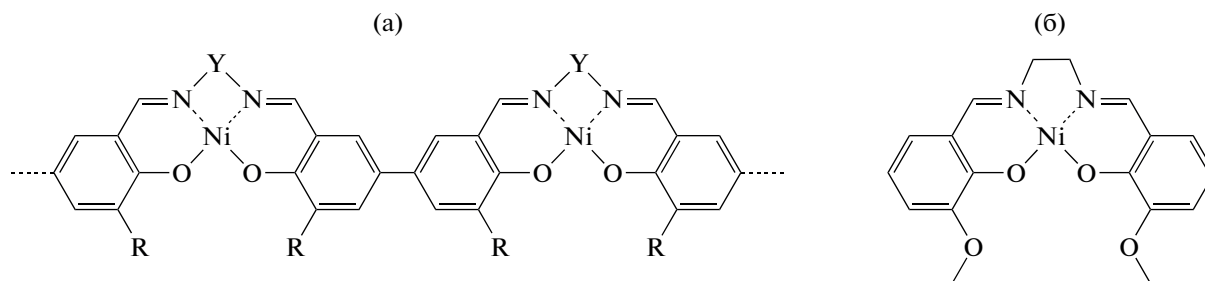


Рис. 1. Структурные формулы линейного фрагмента полимера поли-[Nisalen] (R — заместитель; Y — “мостиковая” группа) (a) и комплекса [NiCH₃OSalen] (б).

ры являются полупроводниками со смешанной электронно-ионной проводимостью. Внутри- и межцепочечный электронный транспорт в полимерной матрице осуществляется с участием системы сопряженных π -связей лигандного окружения [10], а ионный транспорт обеспечивается переносом противоионов в пространстве между цепями полимера [8]. Вопрос редокс-активности металла в процессах окисления полимера остается предметом обсуждений. В большинстве работ высказывается мнение, что ионы никеля электрохимически нейтральны и играют роль электронных мостов между ароматическими фрагментами, изменяющими зарядовое состояние [10–12]. В то же время на основании DFT-расчетов было высказано предположение, что эффективная степень окисления ионов никеля в полимерах может зависеть от координационных свойств растворителя [13].

Особенности функционирования электрохимических систем с электродами, модифицированными полимерными комплексами никеля(II) с salenовыми лигандами, в значительной степени определяются взаимосвязанными процессами электронного транспорта, ионного транспорта и взаимодействия между подсистемами электронных и ионных носителей заряда в объеме полимерного слоя и на границах раздела фаз полимер/электрод и полимер/раствор электролита. В связи с этим, значительное число предыдущих исследований данных материалов было посвящено поиску путей управления смешанной электронно-ионной проводимостью пленок поли-[Nisalen]. В частности, в ряде работ было обнаружено существенное влияние природы раствора электролита на параметры электронного и ионного транспорта в никель-salenовых полимерах [7, 9]. Варьируемым параметром при этом являлся только катионный и/или анионный состав фоновой соли, а электролитный растворитель не менялся. В то же время, согласно имеющимся в литературе данным, полярность, донорные свойства и вязкость растворителя в составе электролитной композиции, использующейся для полимеризации и последующего исследования проводящих полимерных пленок, оказывают существенное влия-

ние на морфологию полимера и закономерности электронного и ионного транспорта при окислительно-восстановительных превращениях [14–19]. Определяющую роль при этом играют специфические и неспецифические взаимодействия молекул растворителя с положительно заряженными частицами, образующимися как на стадии роста полимерной цепи, так и при анодном допировании полимерной пленки, а также диффузионный контроль отдельных стадий редокс-процессов с участием полимеров и их мономерных прекурсоров. Схожие эффекты могут наблюдаться и в полимерных системах поли-[Nisalen].

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы электролитного растворителя на особенности транспорта носителей заряда в полимерных salenовых комплексах никеля при их допировании—дедопировании в анодной области потенциалов. В качестве модельного соединения выбран один из наиболее широко изученных никель-salenовых полимеров — полимерный комплекс никеля(II) с лигандом N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)этилендиамин поли-[NiCH₃OSalen] (рис. 1б), впервые электрохимически синтезированный в 1992 г. [20, 21] и становившийся объектом как систематических фундаментальных исследований по установлению механизма полимеризации исходных соединений и закономерностей состав—структура—свойства применительно к практически значимым характеристикам полученных полимеров [7–10, 13, 22–28], так и прикладных работ по синтезу и исследованию свойств функциональных материалов для суперконденсаторов [29, 30], литий-ионных аккумуляторов [31–33], каталитических систем [34–37] и устройств органической электроники [38]. Для приготовления фоновых растворов для электрополимеризации комплекса [NiCH₃OSalen] и осуществления окислительно-восстановительных превращений в полимеры выбраны наиболее часто использующийся для этих целей ацетонитрил (АН), являющийся полярным растворителем со средним значением донорного числа, и его “антипод” — 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) — слабополяр-

Таблица 1. Параметры растворителей [39]

Растворитель	Вязкость, сП	Дипольный момент, Д	Относительная диэлектрическая проницаемость	Донорное число
АН	0.341	3.53	35.9	14.1
ДХЭ	0.730	1.86	10.4	0

ный, некоординирующий и существенно более вязкий растворитель (физико-химические характеристики АН и ДХЭ приведены в табл. 1).

Для исследования процессов ионного транспорта в проводящих полимерах широко применяется метод электрохимической кварцевой микрогравиметрии (ЭКМГ). В сочетании с циклической вольтамперометрией (ЦВА) данный метод позволяет охарактеризовать параметры переноса ионов и растворителя через границу раздела полимер/раствор на основании регистрируемого изменения массы полимерной пленки в ходе редокс-превращений [18, 40, 41]. Сведения об особенностях электронного транспорта в смешанных электронно-ионных полимерных полупроводниках могут быть получены с помощью метода измерения проводимости (ИП) материала на гребенчатом микроэлектроде в процессе ЦВА-эксперимента [42–44]. Использование комбинации *in situ* методов ЭКМГ, ИП и ЦВА позволяет получить взаимодополняющую информацию об особенностях транспорта заряда и массопереноса в полимерных пленках в процессе окислительно-восстановительных превращений [45, 46].

Ранее полимерные пленки поли-[NiCH₃OSalen] уже исследовались методом ЭКМГ, но только в электролитных композициях на основе ацетонитрила [8, 9, 13, 28]. Предыдущие измерения проводимости полимера *in situ* методом ИП проводились в смеси алкилкарбонатов в присутствии высокой концентрации ионов лития [26], специфически координирующих к гетероатомам лиганда и существенно влияющих на особенности генерации и транспорта носителей заряда в полимере [9]. В данной работе сопряженный электронно-ионный транспорт в никель-саленовых полимерах впервые охарактеризован на основе прямого сопоставления данных, полученных комбинацией *in situ* методов ИП, ЭКМГ и ЦВА в максимально близких условиях эксперимента. Это позволило не только впервые получить сведения об особенностях окислительно-восстановительных превращений полимерных пленок поли-[NiCH₃OSalen] в электролите на основе ДХЭ, но и углубить существующие представления о процессах допирования-дедопирования полимера в ацетонитрильных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономерный комплекс [NiCH₃OSalen], использованный в качестве исходного соединения для получения полимерных пленок, синтезировали по методике, приведенной в работе [47], и идентифицировали методом ¹H ЯМР-спектроскопии. Для приготовления фоновых растворов использовали тетрафтороборат тетраэтиламмония (Sigma-Aldrich, 99.8%), 1,2-дихлорэтан (Sigma-Aldrich, 99.8%) и ацетонитрил (Avantor Performance Materials, ≥99.9%).

Электрохимические эксперименты проводили в атмосфере аргона на многоканальном потенциостате-гальваностате VSP (BioLogic Science Instruments) в трехэлектродной электрохимической ячейке, содержащей стеклоуглеродную пластину в качестве вспомогательного электрода и неводный Ag/Ag⁺-электрод сравнения (MW-1085, BASi), заполненный 5 мМ раствором AgNO₃ в 0.1 М Et₄NBF₄/АН. Все потенциалы в работе приведены относительно Ag/Ag⁺-электрода сравнения, характеризующегося потенциалом +0.3 В по отношению к стандартному хлоридсеребряному электроду Ag/AgCl, NaCl (насыщ.). Для электрохимического синтеза полимеров использовали раствор, содержащий 1 мМ [NiCH₃OSalen] и 0.05 М Et₄NBF₄ в ДХЭ или АН. Последующие электрохимические измерения на пленках поли-[NiCH₃OSalen] проводили в электролитной композиции, идентичной по составу раствору для полимеризации, но не содержащей мономер.

В исследованиях полимерных пленок комбинацией методов ЭКМГ и ЦВА экспериментальная установка дополнительно включала в себя комплекс 5 MHz QCM100 Quartz Crystal Microbalance Analog Controller + QCM25 Crystal Oscillator (Stanford Research Systems) и частотомер MXC 1600 (Metex). Рабочим электродом являлся кварцевый пьезокристалл с напыленным слоем платины (площадь рабочей поверхности электрода 1.37 см²). Изменения резонансной частоты колебаний кристалла регистрировали в ходе эксперимента и использовали для расчета изменения массы электрода по уравнению Зауэрбрея [48]. Пленки полимерного комплекса на поверхности пьезокристалла получали методом окислительной электрохимической полимеризации при циклическом изменении потенциала рабочего электрода со скоростью

0.01 В/с в диапазоне от -0.3 до $+1.3$ В (1 цикл). Далее электрод вынимали из ячейки, промывали тем же растворителем, в котором проводили полимеризацию (АН или ДХЭ), и высушивали до достижения постоянного значения частоты колебаний пьезокристалла (30–40 мин). По изменению частоты колебаний кристалла вне электролитной среды до и после полимеризации рассчитывали массу сухого полимера m_p .

Далее полимер-модифицированный электрод помещали в фоновый раствор, где проводили электрохимические измерения полимерных пленок методом ЦВА в диапазоне потенциалов от -0.3 до $+1.3$ В при скорости развертки потенциала 0.01 В/с. Величину заряда, пропущенного через систему в ходе ЦВА-эксперимента, рассчитывали путем интегрирования измеряемых мгновенных значений тока по времени. Расчет числа электронов n , участвующих в процессе допирования или дедопирования одного звена полимера, производили по уравнению [10]:

$$n = \frac{\Delta Q M_p}{F m_p}, \quad (1)$$

где ΔQ — заряд допирования или дедопирования полимерной пленки, M_p — молярная масса звена полимера, F — постоянная Фарадея.

Изменения резонансной частоты колебаний пьезокристалла с полимерной пленкой, регистрируемые в фоновом растворе одновременно с ЦВА-кривыми, использовали для расчета изменения массы полимера Δm в электродных процессах. На линейных участках зависимостей Δm – ΔQ рассчитывали среднюю молярную массу M частиц, переносимых в ходе редокс-процесса, по уравнению [8]:

$$M = zF \frac{\Delta m}{\Delta Q}, \quad (2)$$

где z — абсолютная величина заряда противоиона ($z = 1$).

Для исследования методом *in situ* ИП полимерные пленки осаждали на платиновый гребенчатый электрод (MicroX Technologies), представляющий собой две встречно направленные системы микроэлектродов (гребенки) с шириной микроэлектродов 5 мкм и расстоянием между ними 5 мкм [38]. Электроокислительную полимеризацию мономера осуществляли в режиме ЦВА в диапазоне от -0.3 до $+1.3$ В со скоростью развертки потенциала 0.01 В/с (количество циклов полимеризации: 6 в АН и 11 в ДХЭ). Гребенки выступали в роли двух рабочих электродов, между которыми поддерживалась фиксированная разница потенциалов ΔV , составляющая 5 мВ. Процесс полимеризации останавливали, когда регистрируемая разность токов на гребенках переставала меняться от цикла к циклу, что свидетельствовало о полном за-

растании зазоров между микроэлектродами полимером [26]. Полимер-модифицированный электрод промывали, высушивали и переносили в раствор фоновый электролит. На гребенки подавали линейную развертку потенциала в диапазоне от -0.3 до $+1.3$ В со скоростью 0.01 В/с при $\Delta V = 10$ мВ. Полученные данные использовали для расчета проводимости полимера G по уравнению [42]:

$$G = \frac{\Delta I}{2\Delta V}, \quad (3)$$

где ΔI — разность токов на гребенках.

Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 7001 F (JEOL). Образцами служили полимерные пленки, сформированные на поверхности пьезокристалла для ЭКМГ измерений.

Количество проведенных параллельных измерений в каждом эксперименте — не менее трех.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез пленок поли-[NiCH₃OSalen]

Полимерные пленки поли-[NiCH₃OSalen] получали методом окислительной электрохимической полимеризации в фоновом растворе, приготовленном с использованием ацетонитрила или 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя и содержащем 1 мМ мономерного комплекса и 0.05 М Et₄NBF₄.

На ЦВА-кривых, зарегистрированных при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону анодных значений в растворах [NiCH₃OSalen] на основе АН (кривая 1 рис. 2а) и ДХЭ (кривая 1 рис. 2б), наблюдаются два пика окисления и четыре пика восстановления, потенциалы которых зависят от природы электролитного растворителя (табл. 2). Согласно литературным данным [23, 28], анодный пик А₁ соответствует окислению исходного комплекса. Анализ зависимостей изменения массы электрода Δm от потенциала E , полученных в ходе регистрации вольтамперограмм (кривые 2 рис. 2а и 2б), показывает, что при достижении потенциала начала окисления мономера ($+0.43$ В в АН и $+0.52$ В в ДХЭ) масса электрода начинает увеличиваться. Начальный этап окисления комплекса в АН сопровождается более значительным приростом массы по сравнению с процессом в ДХЭ.

В обоих растворах масса электрода увеличивается с увеличением суммарного заряда анодных процессов (рис. 3), что указывает на формирование на поверхности электрода полимерного слоя поли-[NiCH₃OSalen] в результате окисления комплекса. Катодные процессы, соответствующие восстановлению сформировавшегося полимера, сопровождаются уменьшением массы электрода в ацетонитрильном растворе (рис. 3а), тогда как в

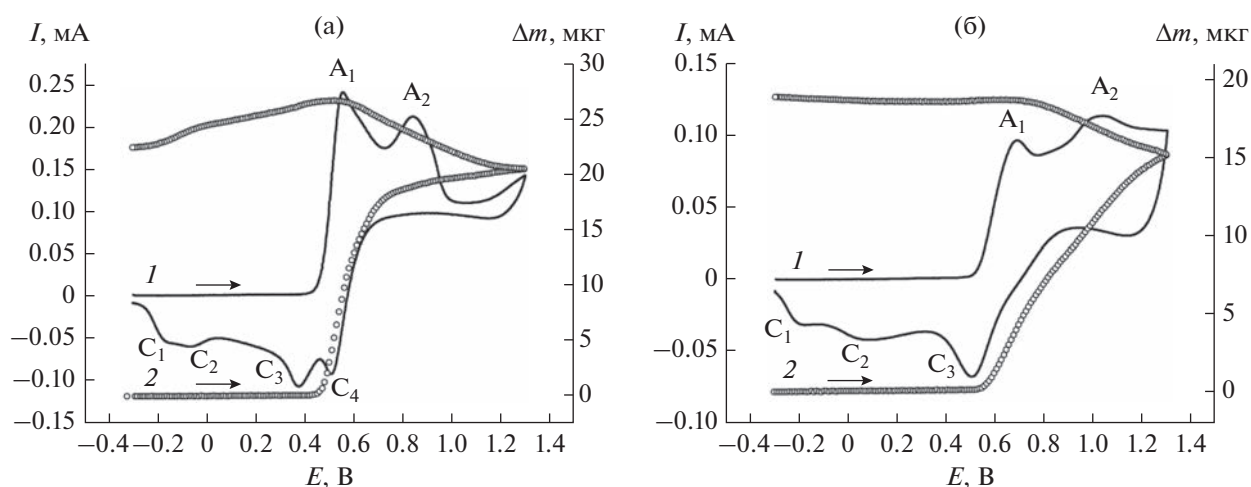


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы комплекса $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]$ на Pt-пьезокристалле (1) и зависимость изменения массы электрода от потенциала (2) в 0.05 М $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{АН}$ (а) и 0.05 М $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ДХЭ}$ (б). Концентрация комплекса 1 мМ, скорость развертки потенциала 0.01 В/с.

растворе на основе ДХЭ она практически не изменяется (рис. 3б). Присутствие нескольких линейных участков на кривых зависимости массы электрода от пропущенного через систему заряда свидетельствует о параллельном протекании нескольких процессов, характеризующихся различными параметрами массопереноса. Основными процессами являются осаждение полимера на поверхность электрода и его допирование—дедопирование [28].

В конце синтеза масса полимерных пленок, сформированных в ацетонитрильном растворе (поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{АН}$), составила 22.8 ± 0.3 мкг, а масса пленок, сформированных в ДХЭ (поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{ДХЭ}$) — 19.1 ± 0.3 мкг. Массы полимеров в сухом состоянии составили соответственно 12.4 ± 0.2 и 8.3 ± 0.2 мкг.

Морфология синтезированных полимерных пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии об-

разцов представлены на рис. 4. Пленка поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{АН}$ имеет двухуровневый рельеф, состоящий из компактного внутреннего слоя и более рыхлой внешней структуры, образованной нерегулярными агломератами (рис. 4а). Пленка поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{ДХЭ}$ характеризуется преимущественно одноуровневым рельефом с отдельными включениями полимерных “островков”, выступающих над плотной однородной пленкой (рис. 4б). При использовании для синтеза полимеров на поверхности пьезокристалла более чем одного цикла развертки потенциала на скорости 0.01 В/с в обоих растворителях образовывались толстые полимерные пленки поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]$ с сильно выраженным двухуровневым рельефом и значительным количеством массивных глобул на поверхности. Интерпретация результатов, полученных для таких пленок методом ЭКМГ, осложняется из-за возможного вклада вязко-упругих свойств пленки в микрогравиметрический от-

Таблица 2. Потенциалы пиков на ЦВА-кривых полимеризации комплекса $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]$ в различных растворителях (концентрация комплекса 1 мМ, концентрация Et_4NBF_4 0.05 М, скорость развертки потенциала 0.01 В/с)

Растворитель	Анодные пики	E_p , В	Катодные пики	E_p , В
АН	A ₁	+0.56	C ₁	−0.15
	A ₂	+0.84	C ₂	−0.06
			C ₃	+0.38
			C ₄	+0.51
ДХЭ	A ₁	+0.69	C ₁	−0.17
	A ₂	+1.03	C ₂	+0.08
			C ₃	+0.50

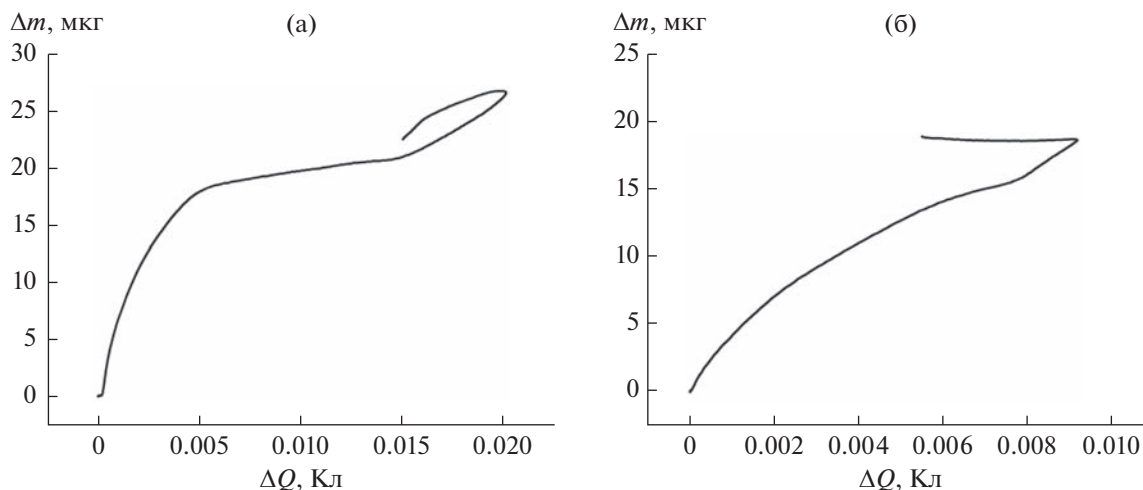


Рис. 3. Зависимость изменения массы электрода в ЦВА-эксперименте рис. 2 от величины пропущенного через систему заряда для комплекса $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]$ в $0.05 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{АН}$ (а) и $0.05 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{ДХЭ}$ (б).

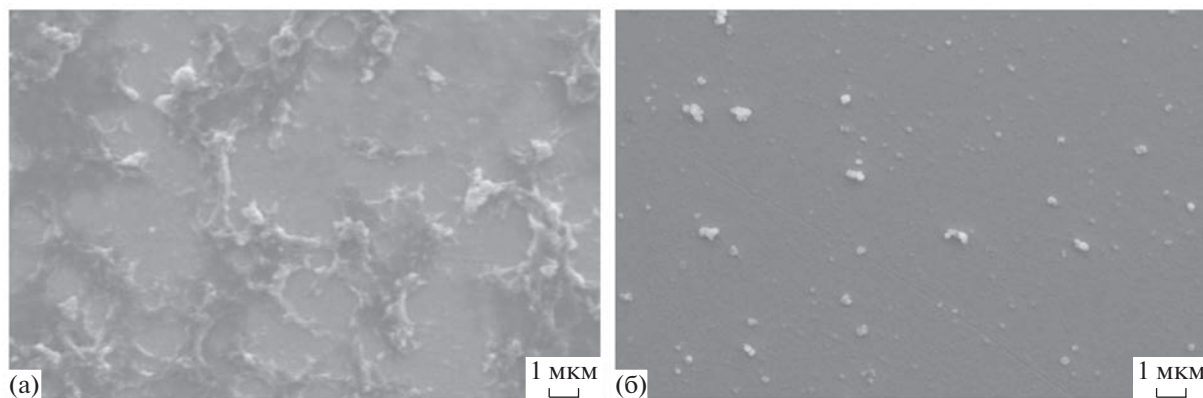


Рис. 4. Электронные микрофотографии пленок поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{АН}$ (а) и поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{ДХЭ}$ (б).

клик системы. Поэтому в данной работе количество циклов для электрополимеризации комплекса $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]$ на поверхности пьезокристалла ограничи́ли одним циклом.

Исследования пленок поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]$ методами ЦВА и ЭКМГ

Особенности окисления-восстановления полимеров поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{АН}$ и поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]/\text{ДХЭ}$ в фоновых растворах на основе ацетонитрила и 1,2-дихлорэтана и массопереноса ионов и растворителя на границе полимерной пленки/раствор в ходе допирования—дедопирования пленок исследовали с помощью комбинации методов ЦВА и ЭКМГ. Электрохимические измерения пленок проводили в том же диапазоне потенциалов, с той же скоростью развертки потенциала и в такой же по составу электролитной

композиции, но не содержащей мономер, что и электрополимеризацию.

На рис. 5 представлены вольтамперограммы полимерных пленок (кривые 1) и одновременно зарегистрированные изменения массы полимера при изменении потенциала электрода (кривые 2) в фоновых растворах на основе АН (рис. 5а) и ДХЭ (рис. 5б). На ЦВА-кривых наблюдаются несколько анодных и катодных пиков и плеч, свидетельствующих о комплексном характере редокс-превращений полимерных комплексов. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на вольтамперограммах полимеров, приведены в табл. 3. На ЦВА-кривых пленок также присутствуют уширенные волны окисления и восстановления полимера в диапазоне потенциалов от 0 до +0.35 В в АН и от 0 до +0.50 В в ДХЭ, более выраженные в 1,2-дихлорэтаноле.

Обе полимерные пленки проявляют редокс-активность во всем интервале приложенных потен-

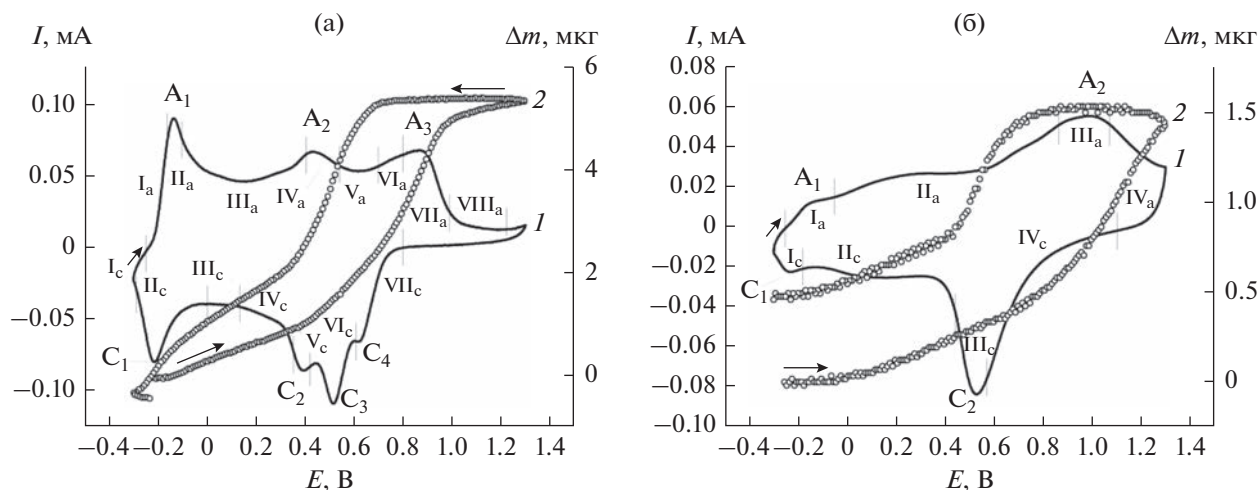


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы (1) и зависимость изменения массы электрода от потенциала (2) для пленок поли-[NiCH₃OSalen]/АН в 0.05 М Et₄NBF₄/АН (а) и поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ в 0.05 М Et₄NBF₄/ДХЭ (б). Скорость развертки потенциала 0.01 В/с. Условия синтеза полимеров приведены на рис. 2. Римскими цифрами обозначены диапазоны потенциалов, соответствующих линейным участкам масскулограмм рис. 7.

циалов. Анализ зависимостей $\Delta Q-E$ (ΔQ – заряд допирования–дедопирования полимера) (рис. 6а) показывает, что диапазоны потенциалов заряжения–разряжения полимеров отличаются от катодного и анодного пределов ЦВА-кривых и составляют $-0.25...+0.80$ В (обратный ход ЦВА) в АН и $-0.25...+1.10$ В (обратный ход ЦВА) в ДХЭ. На основании расчетов по уравнению (1) результаты, представленные на рис. 6а, перестроили в координатах $n-E$ (рис. 6б), что позволило сравнить число электронов n , переносимых в процессах допирования и дедопирования одного звена полимера в разных растворителях. Значения n для процессов дедопирования двух пленок схожи (1.8 ± 0.1 в АН и 1.9 ± 0.1 в ДХЭ) и близки к теоретическому пределу $n = 2$, базирующемуся на предположении о редокс-нейтральности металлического центра в анодной области потенциалов [10]. В то же время значения $n > 2$ для анодного процесса могут свидетельствовать либо о протекании на полимер-модифицированном электроде побочных реакций, не

связанных с допированием пленки, либо об окислении каждого звена полимера более чем на два электрона.

В ацетонитрильном растворе масса полимерной пленки поли-[NiCH₃OSalen]/АН увеличивается при окислении и уменьшается при восстановлении (кривая 2 рис. 5а), что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [8, 9, 13, 28]. Аналогичная тенденция изменения массы полимера наблюдается в электродных процессах поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ в 1,2-дихлорэтано (кривая 2 рис. 5б). Прямой и обратный ход зависимостей $\Delta m-E$ в обоих случаях не совпадают, что коррелирует с разделением наиболее выраженных пиков на ЦВА-кривых. Полученные данные качественно согласуются с представлениями об электрохимическом допировании–дедопировании полимерных пленок анионами фоновой соли в анодной области потенциалов [21]. Сложный характер кривых $\Delta m-E$ с несколькими точками перегиба указывает на изменение характера мас-

Таблица 3. Потенциалы пиков на ЦВА-кривых пленки поли-[NiCH₃OSalen] в различных растворителях (концентрация Et₄NBF₄ 0.05 М, скорость развертки потенциала 0.01 В/с)

Растворитель	Анодные пики	E_p , В	Катодные пики	E_p , В
АН	A ₁	–0.13	C ₁	–0.21
	A ₂	+0.43	C ₂	+0.39
	A ₃	+0.87	C ₃	+0.52
			C ₄	+0.62
ДХЭ	A ₁	–0.14	C ₁	–0.23
	A ₂	+1.00	C ₂	+0.53

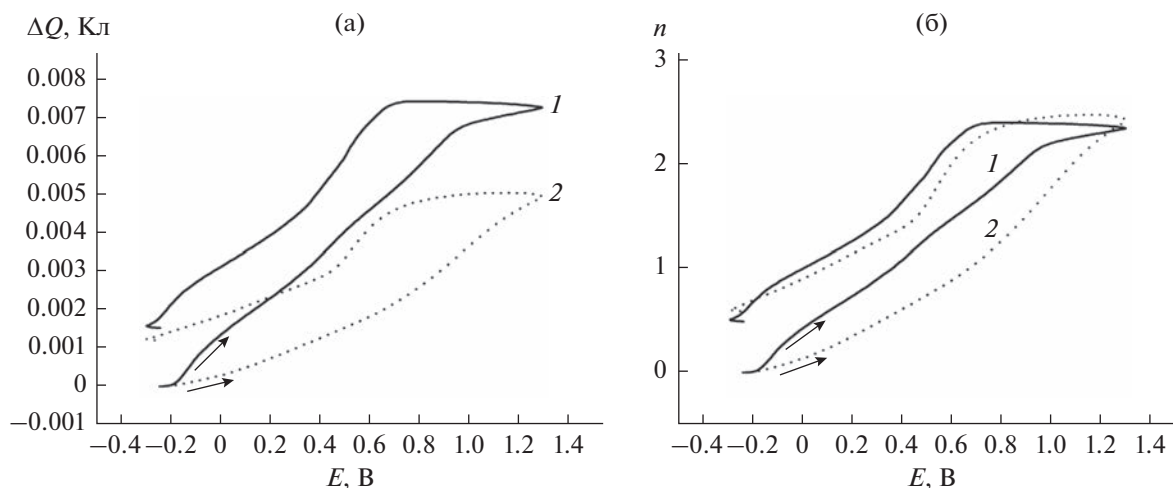


Рис. 6. Результат обработки данных ЦВА-измерений рис. 5: зависимость величины заряда допирования–дедопирования полимерной пленки (а) и числа электронов, переносимых в процессе допирования или дедопирования одного звена полимера (б) от потенциала для пленок поли-[NiCH₃OSalen]/АН в 0.05 М Et₄NBF₄/АН (1) и поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ в 0.05 М Et₄NBF₄/ДХЭ (2).

сопереноса, обеспечивающего поддержание общей электронейтральности системы, при изменении уровня допирования пленки вследствие смещения электродного потенциала.

Для определения природы подвижных электролитных частиц, переносимых через границу раздела полимер/раствор при допировании–дедопировании полимерных пленок, полученные результаты представили в виде масскулограмм (кривых зависимости изменения массы полимера Δm от количества электричества ΔQ , затрачиваемого на его окисление и восстановление) (рис. 7). На анодной и катодной ветвях масскулограмм для пленок поли-[NiCH₃OSalen]/АН (рис. 7а) и поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ (рис. 7б) наблюдаются

несколько последовательных линейных участков с разным наклоном зависимостей Δm – ΔQ . На масскулограмме в ацетонитрильном растворе таких участков больше и они менее протяженные по сравнению с зависимостью Δm – ΔQ , полученной в ДХЭ. Для каждого из линейных участков кривых по уравнению (2) рассчитали молярную массу переносимых частиц M , полученные значения приведены в табл. 4 и табл. 5.

В ацетонитрильном растворе потенциальными участниками массопереноса являются катионы Et₄N⁺ ($M = 130$ г/моль), анионы BF₄[–] ($M = 87$ г/моль) и молекулы АН ($M = 41$ г/моль). В литературе предложен подход к анализу значе-

Таблица 4. Экспериментальные величины средней молярной массы электролитных частиц, переносимых на 1 Ф электричества в пленке поли-[NiCH₃OSalen]/АН в растворе 0.05 М Et₄NBF₄/АН на скорости развертки потенциала 0.01 В/с (римскими цифрами обозначены линейные участки масскулограмм (рис. 7а), и соответствующие им участки ЦВА-кривых (рис. 5а))

Окисление		Восстановление	
участок масскулограммы	M , г/моль	участок масскулограммы	M , г/моль
I _a	0 ± 2	I _c	142 ± 9
II _a	20 ± 4	II _c	86 ± 2
III _a	34 ± 1	III _c	76 ± 1
IV _a	65 ± 2	IV _c	63 ± 3
V _a	90 ± 2	V _c	96 ± 5
VI _a	115 ± 7	VI _c	127 ± 8
VII _a	169 ± 9	VII _c	98 ± 7
VIII _a	83 ± 3		

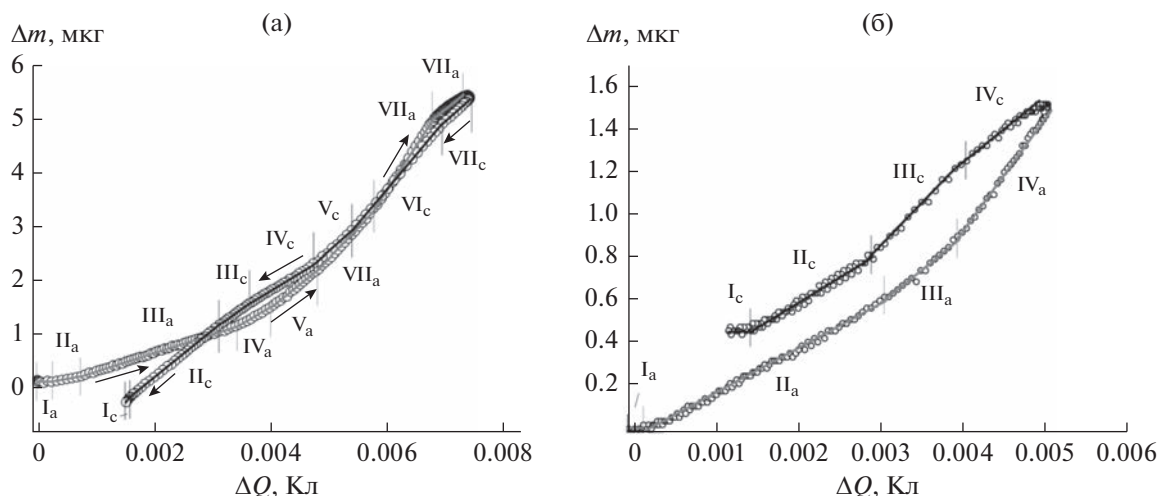


Рис. 7. Масскулонограммы для пленок поли-[NiCH₃OSalen]/АН в 0.05 М Et₄NBF₄/АН (а) и поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ в 0.05 М Et₄NBF₄/ДХЭ (б). Римскими цифрами обозначены линейные участки кривых, использующиеся для расчета значений молярной массы переносимых электролитных частиц.

ний молярных масс электролитных частиц, переносимых в процессах допирования—дедопирования пленок поли-[NiCH₃OSalen] в ацетонитрильных растворах, согласно которому заниженные значения M по сравнению с молярной массой заряд-компенсирующего аниона указывают на противоположно направленные потоки ионов BF_4^- и молекул АН в пленке, а завышенные значения M — на сонаправленные потоки анионов и растворителя [8, 28]. Исходя из справедливости данных предположений и на основании результатов, представленных в табл. 4, можно сделать вывод о том, что окисление полимера поли-[NiCH₃OSalen]/АН в диапазоне потенциалов $-0.16 \dots +0.53$ В (участки II_a–IV_a) сопровождается выходом из пленки молекул растворителя одновременно с входом в нее анионов фоновой соли, при этом количество растворителя, вытесняемого противоionsами из полимерной матрицы, уменьшается при увеличении степени допирования пленки. Редокс-превращения

полимера в интервале потенциалов от $+0.53$ до $+0.70$ В (участок V_a) осуществляются без активного участия растворителя, а электронейтральность системы поддерживается только потоком анионов из фоновой раствора в пленку. При дальнейшем смещении потенциала в анодную область (участки VI_a и VII_a) начинается перенос растворителя в ту же сторону, что заряд-компенсирующих анионов (ориентировочно, до двух молекул АН на один ион BF_4^- при $M = 169$ г/моль). Окислительные процессы при потенциалах выше $+1.00$ В (участок VIII_a) сопровождаются только входом в полимер анионов BF_4^- . На обратном ходе ЦВА выход молекул АН сонаправленно с движением анионов наиболее заметно осуществляется на начальных (участки V_c–VII_c) и конечных стадиях дедопирования пленки (участок I_c). В последнем случае изменение направления развертки потенциала сопровождается резким выбросом массы.

Таблица 5. Экспериментальные величины средней молярной массы электролитных частиц, переносимых на 1 Ф электричества в пленке поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ в растворе 0.05 М Et₄NBF₄/ДХЭ на скорости развертки потенциала 0.01 В/с (римскими цифрами обозначены линейные участки масскулонограмм (рис. 7б), и соответствующие им участки ЦВА-кривых (рис. 5б))

Окисление		Восстановление	
участок масскулонограммы	M , г/моль	участок масскулонограммы	M , г/моль
I _a	0 ± 2	I _c	0 ± 2
II _a	21 ± 3	II _c	24 ± 2
III _a	31 ± 5	III _c	39 ± 4
IV _a	54 ± 6	IV _c	30 ± 3

Подвижными электролитными частицами в растворе на основе 1,2-дихлорэтана являются ионы фоновой соли (Et_4N^+ и BF_4^-) и молекулы ДХЭ ($M = 99$ г/моль). Согласно данным табл. 5, значения молярных масс частиц, переносимых в процессах допирования—дедопирования поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ, существенно ниже величины молярной массы аниона во всем диапазоне приложенных потенциалов, что, по-видимому, исключает сонаправленный транспорт анионов и растворителя даже в сильно окисленной пленке. На начальной стадии допирования (участок I_a) и конечной стадии дедопирования пленки (участок I_c) ее масса практически не изменяется. Данная картина может быть интерпретирована не только как отсутствие массопереноса в системе или его замедленный характер по сравнению с электронным транспортом, но и, с учетом близости значений молярных масс аниона BF_4^- и молекулы ДХЭ, как движение приблизительно одинаковых количеств противоионов и молекул растворителя в противоположных направлениях. Таким образом, можно предположить, что механизм допирования полимера в ДХЭ предполагает вытеснение растворителя из пленки при входе в нее заряд-компенсирующих анионов. В отличие от ацетонитрильных растворов, данный процесс наблюдается во всем диапазоне потенциалов тестирования полимерной системы, а относительное количество вытесняемого растворителя варьируется в зависимости от уровня допирования пленки. При дедопировании растворитель входит обратно в объем полимера, занимая пространство, освобождаемое выходящими анионами.

Из данных рис. 7 следует, что отношение суммарного заряда катодного процесса к заряду анодного процесса равно 0.8 для поли-[NiCH₃OSalen]/АН и 0.75 для поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ. При этом массы полимерной пленки в незаряженном состоянии до и после цикла допирования—дедопирования не совпадают. Увеличение массы полимера поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ по сравнению с исходной позволяет предположить, что наблюдаемая химическая необратимость окисления в ДХЭ связана с неполным дедопированием полимерной матрицы (charge trapping). Уменьшение массы пленки поли-[NiCH₃OSalen]/АН в конце цикла окисления—восстановления по сравнению с началом цикла указывает на то, что необратимый заряд окисления может быть связан с протеканием в электрохимической системе процессов, приводящих к частичному растворению полимерного комплекса.

В каждом из рассмотренных случаев сопоставление ЦВА-кривой и масскулонограммы полимерного комплекса показывает, что интервалы наклона линейных участков зависимостей $\Delta m - \Delta Q$ хорошо коррелируют с диапазонами потенциалов

волн окисления и восстановления полимера. Особенно ярко это проявляется для пленки поли-[NiCH₃OSalen]/АН, на ЦВА-кривой которой наблюдается серия редокс-пигов и плечей, характеризующихся различными режимами массопереноса и, вероятно, отвечающих электродным процессам с участием отличающихся по энергии сегментов полимерной фазы. В ряде случаев молярная масса переносимых частиц существенно различается на прямом и обратном ходе кривых в фиксированном диапазоне потенциалов, что указывает на возможные отличия в природе промежуточных окисленных форм полимера, образующихся в процессе допирования и восстанавливающихся в обратном процессе. Следует отметить, что в предыдущих ЭКМГ-исследованиях полимерных пленок поли-[NiCH₃OSalen] [9, 13, 28] на кривых $\Delta m - \Delta Q$ выделяли только два линейных участка, для каждого из которых рассчитывали усредненную молярную массу переносимых частиц, при этом ее значение принималось одинаковым для процессов окисления и восстановления полимера в анализируемом интервале потенциалов. В данной работе исследование проводили на низкой скорости развертки потенциала (0.01 В/с), что позволило более детально охарактеризовать особенности массопереноса ионов и растворителя в электродных процессах с участием полимерных пленок.

*Исследования пленок поли-[NiCH₃OSalen] методом *in situ* ИП*

Особенности электронного транспорта в полимерных пленках поли-[NiCH₃OSalen]/АН и поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ изучали с помощью метода *in situ* измерения проводимости.

На рис. 8 представлены зависимости электрической проводимости G полимерных пленок поли-[NiCH₃OSalen]/АН и поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ от потенциала, полученные в ходе регистрации ЦВА-кривых полимер-модифицированных гребенчатых микроэлектродов. Вольтамперограммы полимеров (кривые 1 рис. 8) характеризуются наличием нескольких волн окисления—восстановления, но меньшим расщеплением пиков по сравнению с ЦВА-кривыми полимеров на платиновом пьезокристалле (кривые 1 рис. 2), особенно в ацетонитрильном растворе. Зависимости $G - E$ в обоих электролитных растворителях имеют колоколообразную форму с двумя максимумами в АН (кривая 2 рис. 8а) и одним уширенным максимумом в ДХЭ (кривая 2 рис. 8б). В обоих случаях проводимость незаряженных пленок пренебрежимо мала ($< 10^{-3}$ мСм). Начало окисления сопровождается существенным ростом проводимости, которая достигает максимума при несколько более отрицательном потенциале, чем потенциал основ-

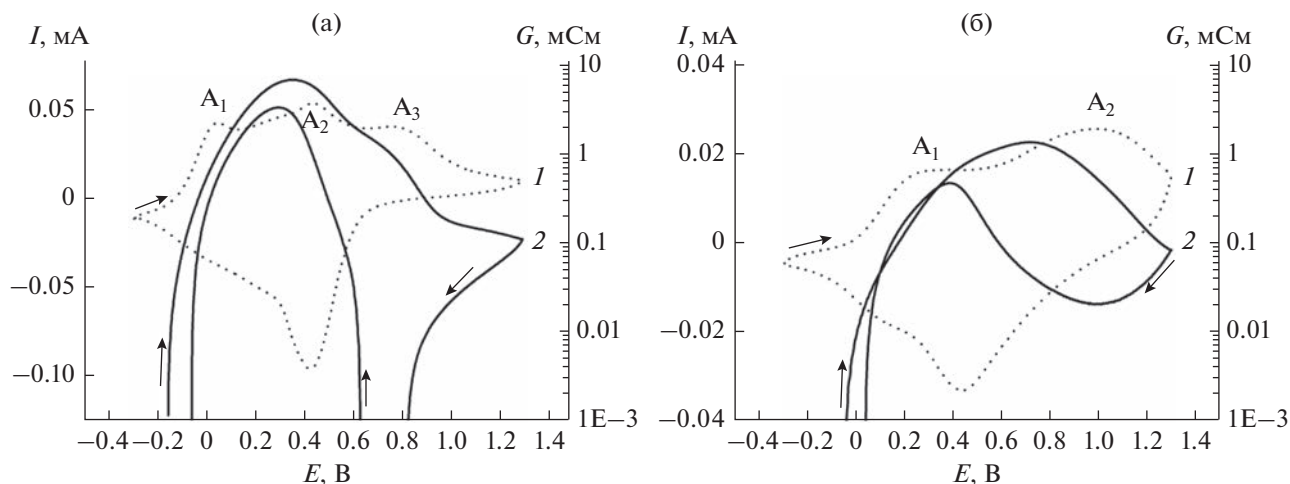


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы (I) и зависимости проводимости полимерной пленки от потенциала (G) на Pt-гребенчатом электроде в *in situ* ИП-измерениях пленок поли-[NiCH₃OSalen]/АН в 0.05 М Et₄NBF₄/АН (а) и поли-[NiCH₃OSalen]/ДХЭ в 0.05 М Et₄NBF₄/ДХЭ (б). Скорость развертки потенциала 0.01 В/с. Условия синтеза полимеров приведены в тексте статьи.

ного пика окисления полимера (A_2) на ЦВА-кривой, после чего начинает уменьшаться. Примечательно, что даже сильно допированные пленки обладают остаточной проводимостью на уровне 10^{-1} мСм при потенциале +1.3 В, что составляет соответственно 1 и 6% от максимального значения G в АН и ДХЭ.

При восстановлении полимерных пленок на обратном ходе ЦВА их проводимость вновь увеличивается и далее, пройдя через максимум при потенциалах несколько более отрицательных, чем потенциал основного пика восстановления полимера на ЦВА-кривой, уменьшается до значений $G < 10^{-3}$ мСм, характеризующих дедопированный полимер. Прямой и обратный ход зависимостей $G-E$ не совпадают, что указывает на различия в условиях электронного транспорта в окисляющейся и восстанавливающейся полимерной пленке. В процессе дедопирования полимеров достигаются несколько меньшие значения проводимости по сравнению с прямым процессом. Более симметричные кривые $G-E$ с разделением между основными максимумами проводимости на прямом и обратном ходе потенциала в пределах 60 мВ наблюдаются в ацетонитрильном растворе, при этом второй максимум на обратной ветви зависимости выражен менее явно, чем при окислении. В растворе на основе 1,2-дихлорэтана максимумы проводимости разделены более значительно (на 320 мВ), что коррелирует с выраженным разделением пиков окисления и восстановления пленок на ЦВА-кривых. Широкое окно проводимости полимерных пленок и присутствие дополнительных максимумов и плеч на зависимости $G-E$, полученной для полимера поли-[NiCH₃OSalen]/АН, указывает на большое число

доступных по энергии редокс-состояний, задействованных в окислительно-восстановительных превращениях полимеров.

Форма полученных кривых зависимости проводимости от потенциала, значительно отличается от сигмоидальной формы кривых $G-E$, характерных для пленок сопряженных органических полимеров, и более сходна с соответствующими зависимостями, регистрируемыми для редокс-полимеров или проводящих матриц с локальными областями сопряжения, перенос заряда между которыми осуществляется по прыжковому механизму [49]. Согласно модели прыжкового транспорта носителей заряда, проводимость полимера достигает максимального значения в полуокисленной форме, характеризующейся равенством концентраций редокс-центров, находящихся в различном зарядовом состоянии. Сравнение полученных в работе данных по измерению проводимости (рис. 8) с данными микрогравиметрических исследований (рис. 6б) показывает, что в области потенциалов максимальных значений проводимости полимерные пленки в обоих растворителях окислены примерно на один электрон в расчете на звено полимера при суммарном заряде допирования—дедопирования, отвечающем значению $n \approx 2$. На основании полученных данных можно предположить, что в полимере поли-[NiCH₃OSalen] преимущественно реализуется прыжковый механизм электронной проводимости. Преобладающим при этом, вероятно, является межцепочечный перенос электрона между участками цепей, в пределах которых осуществляется частичная делокализация генерируемых в пленке носителей заряда [10].

Сравнение результатов, полученных с помощью методов ЭКМГ/ЦВА и *in situ* ИП, показывает, параметры электро- и массопереноса в полимере поли-[NiCH₃OSalen] взаимосвязаны и изменяются с увеличением степени окисления пленки. Увеличение проводимости полимерных пленок при электрохимическом допировании наблюдается в диапазоне потенциалов, характеризующихся разнонаправленным движением анионов и молекул растворителя. Потенциал максимума проводимости соответствует состоянию смешанновалентной системы с одинаковой концентрацией нейтральных и окисленных центров (ароматических колец лигандов [10]). При дальнейшем увеличении потенциала редокс-процессы в пленке характеризуются сонаправленным с заряд-компенсирующими анионами транспортом молекул растворителя в ацетонитриле и противоположно направленным – в 1,2-дихлорэтаноле, при этом проводимость полимера уменьшается и в АН, в отличие от ДХЭ, проходит через дополнительный максимум, указывающий на появление еще одной смешанновалентной системы, природа которой нуждается в уточнении.

Различия в результатах, полученных в фоновых растворах на основе ацетонитрила и 1,2-дихлорэтанола, по-видимому, связаны с различиями в донорных свойствах, полярности и вязкости данных растворителей (табл. 1). В отличие от ДХЭ, более донорный ацетонитрил, вероятно, вступает в специфические взаимодействия как с окисленными частицами (мономерами и олигомерами) в процессе полимеризации [17], так и с редокс-центрами полимерной матрицы [19], что влияет на морфологию полимерной пленки и механизм образования промежуточных окисленных форм полимера. Различия в полярности АН и ДХЭ определяют различия в энергии кулоновского взаимодействия не только между ионами в растворе электролита, но и между одноименно заряженными фрагментами полимерной цепи, а также между заряженным фрагментом цепи и заряд-компенсирующим ионом, что приводит к большей степени конформационных изменений полимерной матрицы при переходе полимера из частично окисленного в сильно окисленное состояние в растворе на основе более полярного ацетонитрила [14, 15]. Влияние вязкости растворителя, определяющей скорость диффузионного транспорта частиц, прослеживается в сдвиге потенциалов основных редокс-процессов в мономере и полимере в анодную область в более вязком по сравнению с ацетонитрилом 1,2-дихлорэтаноле, что, в частности, может быть связано с замедленностью входа/отвода анионов и растворителя как на стадии полимеризации, так и в сформированной полимерной пленке [18, 19]. Изменения в уровне сольватации полимерной матрицы при окислении и сопровождающие их конформационные изменения, по-видимому, свя-

заны со значительными изменениями в электронной энергетической структуре полимера, что находит отражение в наблюдаемых особенностях электрохимического поведения полимерных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обнаружено, что природа электролитного растворителя влияет на особенности электронного и ионного транспорта в пленках поли-[NiCH₃OSalen], при этом это влияние наиболее существенно в области потенциалов, обеспечивающих образование высокодопированных форм полимера. Установлено, что в фоновом растворе на основе 1,2-дихлорэтанола потенциалы основных редокс-процессов в полимерных пленках смещены в анодную область, а на ЦВА-кривых наблюдается меньшее количество разделенных пиков по сравнению с ацетонитрильным раствором. Найденные величины средней молярной массы электролитных частиц, входящих в полимер или выходящих из него в ходе редокс-превращений, показывают, что переход между низко- и высокодопированными формами полимера сопровождается изменением направления потоков ионов и растворителя в ацетонитрильных растворах, а в ДХЭ режим массопереноса лишь незначительно меняется в исследованном диапазоне потенциалов. В обоих растворителях низкодопированные формы полимера стабилизируются за счет входа в пленку заряд-компенсирующих анионов, вытесняющих молекулы растворителя из полимерной матрицы. В образовании высокодопированных форм полимера в ацетонитриле наряду с противоионами активную роль, по-видимому, играют молекулы растворителя, входящие в пленку при высоких анодных потенциалах. В ДХЭ высокодопированные формы полимера стабилизируются без участия растворителя. В обоих растворителях возможно практически полностью допировать полимерную пленку, окислив при этом каждое звено полимера на два электрона. Этот процесс является химически необратимым и в АН, и в ДХЭ, но природа необратимости при этом различна: окисление пленки в ацетонитрильном растворе сопровождается ее частичным растворением, а в 1,2-дихлорэтаноле наблюдаются признаки неполного дедопирования полимерной матрицы при переводе сильноокисленной пленки в нейтральное состояние. В обоих растворителях потенциал основного (и единственного в случае ДХЭ) максимума проводимости соответствует полуокисленному состоянию пленки, характеризующемуся равенством концентраций нейтральных и окисленных редокс-центров (ароматических колец лигандов) в генерируемой при окислении смешанновалентной системе. Наличие второго максимума проводимости в АН указывает на образование в сильнодопированной пленке второй смешанно-

валентной системы при участии растворителя, природа которой на данный момент не ясна. По сравнению с АН, проводимость полимера при переходе из полуокисленного в сильноокисленное состояние в ДХЭ уменьшается менее существенно, что указывает на сохранение в пленке основных каналов проводимости даже в сильнодопированном состоянии. Таким образом, в ходе проделанной работы установлено, что природа электролитного растворителя влияет не на предельно достижимый уровень допирования полимерной матрицы, а на механизм образования и превращений промежуточных окисленных форм полимера. Данное влияние, вероятно, определяется различиями в донорных свойствах, полярности и вязкости использованных растворителей. Однако ограниченный круг объектов данного исследования (как растворителей, так и полимерных металлокомплексов) не позволяет говорить о преобладающем влиянии какого-то одного из вышеперечисленных факторов на процессы электро- и массопереноса в полимере поли- $[\text{NiCH}_3\text{OSalen}]$, а также распространить сделанные выводы на никель-саленовые полимеры с другим лигандным окружением. Проведение электрополимеризации комплекса и исследования полимера в одном и том же электролитном растворителе также не позволяет однозначно определить, на какой стадии природа растворителя более существенно влияет на функциональные характеристики пленки: на стадии полимеризации, определяющей структурные и морфологические особенности полимерной матрицы, или непосредственно на стадии допирования—дедопирования. Таким образом, в рамках дальнейших исследований представляется целесообразным расширить круг объектов, включив в него полимерные комплексы никеля(II) с различным лигандным окружением и растворители, которые обеспечат большую вариативность физико-химических характеристик (например, сильнополярные растворители с высокой донорной силой), а также провести сравнительные исследования полимеров с использованием разных растворителей для электросинтеза и электрохимических измерений пленок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clarke, R.M., Herasymchuk, K., and Storr, T., Electronic structure elucidation in oxidized metal–salen complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, vol. 352, p. 67.
2. Thomas, F., Ligand-centred oxidative chemistry in sterically hindered salen complexes: an interesting case with nickel, *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45 (27), p. 10866.
3. Zhang, J., Xu, L., and Wong, W.Y., Energy materials based on metal Schiff base complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, vol. 355, p. 180.
4. Freire, C., Nunes, M., Pereira, C., Fernandes, D.M., Peixoto, A.F., and Rocha, M., Metallo(salen) complexes as versatile building blocks for the fabrication of molecular materials and devices with tuned properties, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, vol. 394, p. 104.
5. Chepurnaya, I.A., Karushev, M.P., Alekseeva, E.V., Lukyanov, D.A., and Levin, O.V., Redox-conducting polymers based on metal-salen complexes for energy storage applications, *Pure Appl. Chem.*, 2020, vol. 92, no. 8, p. 1239.
6. Williams, K.A., Boydston, A.J., and Bielawski, C.W., Main-chain organometallic polymers: synthetic strategies, applications, and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, vol. 36, p. 729.
7. Родягина, Т.Ю., Гаманьков, П.В., Дмитриева, Е.А., Чепурная, И.А., Васильева, С.В., Тимонов, А.М. Структурирование редокс-полимеров поли-[M(Schiff)] на молекулярном уровне: методы и результаты. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 1224. [Rodiyagina, T.Y., Gaman'kov, P.V., Dmitrieva, E.A., Chepurnaya, I.A., Vasil'eva, S.V., and Timonov, A.M., Structuring redox polymers poly[M(Schiff)] (M = Ni, Pd; Schiff = Schiff bases) on a molecular level: methods and results of an investigation, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 1101.]
8. Беседина, М.А., Красикова, С.А., Тимонов, А.М. Ионный перенос заряда в пленках полимерных комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. С. 1738. [Besedina, M.A., Krasikova, S.A., and Timonov, A.M., Ionic charge transfer in films of polymeric complexes of transition metals with Schiff, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, p. 1890.]
9. Volkov, A.I., Apraksin, R.V., Falaleev, E.A., Novoselova, J.V., Volosatova, Y.A., Lykhanov, D.A., Alekseeva E.V., and Levin O.V., Tuning cationic transport in Nisalen polymers via pseudo-crown functionality, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 425, art. no. 140750.
10. Dmitrieva, E., Rosenkranz, M., Danilova, J., Smirnova, E.A., Karushev, M., Chepurnaya, I., and Timonov, A., Radical formation in polymeric nickel complexes with N_2O_2 Schiff base ligands: An in situ ESR and UV-vis-NIR spectroelectrochemical study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 283, p. 1742.
11. Vilas-Boas, M., Freire, C., de Castro, B., Christensen, P.A., and Hillman, A.R., New insights into the structure and properties of electroactive polymer films derived from [Ni(salen)], *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36, p. 4919.
12. Łępicka, K., Pieta, P., Shkurenko, A., Borowicz, P., Majewska, M., Rosenkranz, M., Avdoshenko, S., Popov, A.A., and Kutner, W., Spectroelectrochemical approaches to mechanistic aspects of charge transport in meso-nickel(II) Schiff base electrochromic polymer, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 16710.
13. Sizov, V.V., Novozhilova, M.V., Alekseeva, E.V., Karushev, M.P., Timonov, A.M., Eliseeva, S.N., Vanin, A.A., Malev, V.V., and Levin, O.V., Redox transformations in electroactive polymer films derived from complexes of nickel with SalEn-type ligands: computational,

- EQCM, and spectroelectrochemical study, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 453.
14. Vercelli, B., Zecchin, S., Comisso, N., and Zotti, G., Solvoconductivity of Polyconjugated Polymers: The Roles of Polymer Oxidation Degree and Solvent Electrical Permittivity, *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, no. 11, p. 4768.
 15. Nowak, M.J., Spiegel, D., Hotta, S., Heeger, A.J., and Pincus, P.A., Charge Storage on a Conducting Polymer in Solution, *Macromolecules*, 1989, vol. 22, p. 2917.
 16. Kim, J.Y., Jung, J.H., Lee, D.E., and Joo, J., Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synth. Met.*, 2002, vol. 126, no. 2–3, p. 311.
 17. Ouyang, J. and Li, Y., Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of as-prepared polypyrrole films, *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 8, p. 1971.
 18. Hillman, A.R., Daisleya, S.J., and Bruckenstein, S., Solvent effects on the electrochemical p-doping of PEDOT, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p. 2379.
 19. Алпатова, Н.М., Овсянникова, Е.В., Ионас, Ф., Кирхмайер, С., Писаревская, Е.Ю., Грошева, М.Ю. Редокс-превращения поли(3,4-этилендиокситиофена) и его сополимера с битиофеном в апротонных средах с различной донорной способностью. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 649. [Alpatova, N.M., Ovsyannikova, E.V., Jonas, F., Kirchmeyer, S., Pisarevskaya, E.Yu., and Grosheva, M.Yu., Redox conversions of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its copolymer with bithiophene in aprotic media of different donor capability, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 576.]
 20. Audebert, P., Hapiot, P., Capdevielle, P., and Maumy, M., Electrochemical polymerization of several salen-type complexes. Kinetic studies in the microsecond time range, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 338, p. 269.
 21. Audebert, P., Capdevielle, P., and Maumy, M., Redox and Conducting Polymers Based on Salen-Type Metal Units – Electrochemical Study and Some Characteristics, *New J. Chem.*, 1992, vol. 16, p. 697.
 22. Васильева, С.В., Балашев, К.П., Тимонов, А.М. Влияние природы лиганда и растворителя на процессы электроокисления комплексов никеля с основаниями Шиффа. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1090. [Vasil'eva, S.V., Balashev, K.P., and Timonov, A.M., Effects of the nature of the ligand and solvent on the electrooxidation of complexes formed by nickel and Schiff's bases, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 978.]
 23. Васильева, С.В., Герман, Н.А., Гаманьков, П.В., Тимонов, А.М. Закономерности электрополимеризации комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 363. [Vasil'eva, S.V., German, N.A., Gaman'kov, P.V., and Timonov, A.M., Electropolymerization of palladium and nickel complexes with Schiff's bases, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 317.]
 24. Васильева, С.В., Чепурная, И.А., Логвинов, С.А., Гаманьков, П.В., Тимонов, А.М. Редокс-процессы в пленках полимерных комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 344. [Vasil'eva, S.V., Chepurnaya, I.A., Logvinov, S.A., Gaman'kov, P.V., and Timonov, A.M., Redox processes in the films of palladium and nickel polymer complexes with Schiff bases, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 310.]
 25. Tchepournaya, I., Vasilieva, S., Logvinov, S., Timonov, A., Amadelli, R., and Bartak, D., Electrochemical synthesis and characterization of redox polymer nanostructures, *Langmuir*, 2003, vol. 19, p. 9005.
 26. Белецкий, Е.В., Волосатова, Ю.А., Елисеева, С.Н., Левин, О.В. Влияние электродного потенциала на проводимость полимерных комплексов с лигандами саленового типа. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 500. [Beletskii, E.V., Volosatova, Y.A., Eliseeva, S.N., and Levin, O.V., The effect of electrode potential on the conductivity of polymer complexes of nickel with salen ligands, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 339.]
 27. Danilova, J.S., Avdoshenko, S.M., Karushev, M.P., Timonov, A.M., and Dmitrieva, E., Infrared spectroscopic study of nickel complexes with salen-type ligands and their polymers, *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1241, art. no. 130668.
 28. Polozhentseva, J., Novozhilova, M., and Karushev, M., Reversible redox processes in polymer of unmetalated salen-type ligand: combined electrochemical in situ studies and direct comparison with corresponding nickel metallopolymer, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, vol. 23, no. 3, art. no. 1795.
 29. Карушев, М.П., Тимонов, А.М. Адсорбционно-электрохимическая модификация нанопористых углеродных материалов комплексами никеля с основаниями Шиффа. *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85. С. 932. [Karushev, M.P. and Timonov, A.M., Adsorption-electrochemical modification of nanoporous carbon materials by nickel complexes with Schiff bases, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, p. 914.]
 30. Alekseeva, E.V., Chepurnaya, I.A., Malev, V.V., Timonov, A.M., and Levin, O.V., Polymeric nickel complexes with salen-type ligands for modification of supercapacitor electrodes: impedance studies of charge transfer and storage properties, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 225, p. 378.
 31. Eliseeva, S.N., Alekseeva, E.V., Vereshchagin, A.A., Volkov, A.I., Vlasov, P.S., Konev, A.S., and Levin, O.V., Nickel-salen type polymers as cathode materials for rechargeable lithium batteries, *Macromol. Chem. Phys.*, 2017, vol. 218, no. 24, 1700361.
 32. Положенцева, Ю.А., Новожилова, М.В., Чепурная, И.А., Карушев, М.П. Полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа как многофункциональные компоненты катодов литий-ионных аккумуляторов. *Письма ЖТФ*. 2021. Т. 47. № 2. С. 36. [Polozhentseva, Y.A., Novozhilova, M.V., Chepurnaya, I.A., and Karushev, M.P., Polymeric complexes of nickel with salen-type ligands as multifunctional components of lithium ion battery cathodes, *Tech. Phys. Lett.*, 2021, vol. 47, p. 83.]
 33. Beletskii, E., Fedorova, A., Lukyanov, D., Kalnin, A., Ershov, V., Danilov, S., Spiridonova, D., Alekseeva, E., and Levin, O., Switchable resistance conducting-polymer layer for Li-ion battery overcharge protection, *J. Power Sources*, 2021, vol. 490, art. no. 229548.
 34. Смирнова, Е.А., Карушев, М.П., Тимонов, А.М., Алексеева, Е.В., Левин, О.В., Малев, В.В. Новые функциональные материалы на основе металло-комплексных проводящих полимеров, модифици-

- рованных металлическими наноэлектродами. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 8. С. 1919. [Smirnova, E.A., Karushev, M.P., Timonov, A.M., Alekseeva, E.V., Levin, O.V., and Malev, V.V., New functional materials based on conductive polymer-metal complexes modified with metallic nanoelectrodes, *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, no. 8, p. 1919.]
35. Vereshchagin, A.A., Sizov, V.V., Verjuzhskij, M.S., Hrom, S.I., Volkov, A.I., Danilova, J.S., Novozhilova, M.V., Laaksonen, A., and Levin, O.V., Interaction of amines with electrodes modified by polymeric complexes of Ni with salen-type ligands, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, p. 726.
36. Konev, A.S., Kayumov, M.Y., Karushev, M.P., Novoselova, Y.V., Lukyanov, D.A., Alekseeva, E.V., and Levin, O.V., Polymeric metal salen-type complexes as catalysts for photoelectrocatalytic hydrogen peroxide production, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, no. 21, p. 3138.
37. Положенцева, Ю.А., Алексеева, Е.В., Карушев, М.П. Полупроводниковые свойства полимерных пленок на основе комплекса никеля с лигандом саленового типа. *ФТТ*. 2022. Т. 64. № 1. С. 64. [Polozhentseva, J.A., Alekseeva, E.V., and Karushev, M.P., Semiconductor properties of polymer films based on nickel complex with salen-type ligand, *Phys. Solid State*, 2022, vol. 64, no. 1, p. 62.]
38. Смирнова, Е.А., Чепурная, И.А. Зависимость электрической проводимости никель-саленовых полимеров от напряжения затвор-исток в электрохимическом транзисторе. *Письма ЖТФ*. 2022. Т. 48. № 1. С. 12. [Smirnova, E.A. and Chepurnaya, I.A., Gate-source voltage dependence of the electrical conductivity of nickel-salen polymers in the electrochemical transistor, *Tech. Phys. Lett.*, 2022, vol. 48, no. 1, p. 9.]
39. Izutsu, K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 330 p.
40. Елисеева, С.Н., Бабкова, Т.А., Кондратьев, В.В. Массоперенос ионов и растворителя при протекании редокс-процессов в пленках поли-3,4-этилендиокситиофена. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 161. [Eliseeva, S.N., Babkova, T.A., and Kondratiev, V.V., Mass transfer of ions and solvent at redox processes in poly-3,4-ethylenedioxythiophene films, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 152.]
41. Istakova, O.I., Konev, D.V., Goncharova, O.A., Antipov, A.E., Devillers, C.H., and Vorotyntsev M.A., Electrochemical quartz crystal microbalance study of magnesium porphine electropolymerization process, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 3191.
42. Schiavon, G., Sitran, S., and Zotti, G., A simple two-band electrode for in situ conductivity measurements of polyconjugated conducting polymers, *Synth. Met.*, 1989, vol. 32, p. 209.
43. Karlsson, C., Huang, H., Strømme, M., Gogoll, A., and Sjödin, M., Probing Polymer–Pendant Interactions in the Conducting Redox Polymer Poly(pyrrol-3-ylhydroquinone), *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 179, p. 336.
44. Salinas, G. and Frontana-Urbe, B.A., Analysis of Conjugated Polymers Conductivity by in situ Electrochemical-Conductance Method, *ChemElectroChem.*, 2019, vol. 6, p. 4105.
45. Sezer, E., Skompska, M., and Heinze, J., Voltammetric, EQCM, and in situ conductance studies of *p*- and *n*-dopable polymers based on ethylenedioxythiophene and bithiazole, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 4958.
46. Meana-Esteban, B., Sundfors, F., Espíndola, P., Kvarnström, C., Heinze, J., and Ivaska, A., Correlation between conductance and mass changes during *p*-doping of 2-methoxynaphthalene films, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 7988.
47. Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E., and Tsumaki, T., Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 1933, vol. 503, p. 84.
48. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift für physik*, 1959, vol. 155, p. 206.
49. Heinze, J., Frontana-Urbe, B.A., and Ludwigs, S., Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 4724.