

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Кобрянский В. М., Нагапетян Т. О., Зурабян Н. Ж.

Известно, что полиацетилен является органическим полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\sim 2$  эВ. Проводимость пленок полиацетиlena, полученных по методу Шираакавы [1], находится в интервале  $10^{-9}$ — $10^{-5}$  Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$  для *цис*- и *транс*-форм соответственно. Допирение полиацетиlena электронодонорными и электроноакцепторными соединениями приводит к росту проводимости и появлению в запрещенной зоне уровня, который, как предполагают, связан с заряженными солитонами [2].

Ранее исследовали спектры поглощения и отражения чистых и додированных пленок полиацетиlena в УФ-, видимой и ИК-областях спектра [3, 4] и было показано, что у исходных пленок наблюдается интенсивная полоса поглощения в области  $15\ 000$ — $20\ 000$  см $^{-1}$ . При додировании пленок интенсивность этой полосы падает и появляется новая полоса с максимумом при  $\sim 6000$  см $^{-1}$ . Исследование спектров поглощения полиацетиlena в видимой и ближней ИК-областях, выполненное на пленках толщиной  $\sim 1000$  Å, показало, что у *цис*-полиацетиlena наблюдается широкая полоса поглощения в области  $17\ 000$ — $20\ 000$  см $^{-1}$ , на фоне которой проявляются два максимума  $18\ 300$  и  $17\ 100$  см $^{-1}$ . У *транс*-полиацетиlena наблюдалась широкая полоса поглощения без колебательной структуры с максимумом при  $\sim 15\ 000$  см $^{-1}$  [4].

Исследование спектров отражения полиацетиlena в указанной выше области проводили на свободных пленках толщиной  $\geqslant 50$  мкм. Спектры поглощения получали из спектров отражения преобразованием Крамерса — Кронига. У *цис*-полиацетиlena наблюдалась полоса в области  $20\ 000$ — $17\ 000$  см $^{-1}$  с двумя максимумами  $18\ 000$  и  $16\ 400$  см $^{-1}$ , а у *транс*-полиацетиlena — полоса в области  $15\ 000$ — $12\ 000$  см $^{-1}$  [4]. Наличие колебательной структуры полосы в спектре отражения *транс*-полиацетиlena зависело от условий *цис*-*транс*-изомеризации. Если *цис*-*транс*-изомеризация не сопровождалась побочными реакциями, то в спектрах отражения *транс*-полиацетиlena наблюдалась колебательная структура с максимумами  $13\ 000$  и  $12\ 000$  см $^{-1}$  [5].

Таким образом, было показано, что для *цис*-полиацетиlena положение максимумов поглощения, рассчитанных по спектрам отражения толстых пленок относительно максимумов, полученных в спектрах поглощения тонких пленок, смещено в область низких частот на  $\sim 600$  см $^{-1}$ , а для *транс*-полиацетиlena на  $\sim 2000$  см $^{-1}$ . Поскольку спектры поглощения снимали на пленках толщиной  $\sim 1000$  Å с диаметром фибрилл  $\sim 30$ — $100$  Å, а спектры отражения — на толстых пленках с диаметром фибрилл  $300$ — $500$  Å, было высказано мнение, что смещение положения полос поглощения связано с увеличением содержания дефектов в тонких пленках [5]. В литературе возникла даже терминология: тонкие и толстые пленки. Необходимость работы с тонкими пленками при исследовании спектров поглощения вызвана большой интенсивностью полос поглощения пленок полиацетиlena в видимой и ближней ИК-областях.

В настоящей работе изучали спектры поглощения растворимых композиций полиацетиlena с поливинилбутиратом (ПВБ) в области  $50\ 000$ — $12\ 600$  см $^{-1}$ . Композиции получали полимеризацией ацетиленена в растворе ПВБ в этиловом спирте на каталитической системе  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  —  $\text{NaBH}_4$ . Растворимость композиций зависела от весового отношения полиацетилен — ПВБ. При содержании полиацетиlena  $< 20$  вес.% композиции начинали растворяться в этиловом спирте, причем растворимость возрастала с уменьшением содержания в них полиацетиlena. Пленки получали из растворов поливинил на кварцевые стекла с последующей сушкой в инертной среде. Соотношение *цис*- и *транс*-форм полиацетиlena определяли по ИК-спектрам. Спек-

тры поглощения в УФ- и видимой областях снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS», ИК-спектры — на спектрофотометре «Specord IR-75». Растворители и исходные вещества очищали по стандартным методикам. Поскольку в работе все результаты приведены для композиции одного состава (15% полиацетилена), то в дальнейшем состав композиций указываться не будет.

На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр поглощения исходного раствора композиции полиацетилена с ПВБ в этиловом спирте. По соотношению интенсивностей полос 740 и 1015 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах было показано, что полиацетилен в исходном растворе содержал 85–90% *цис*- и 10–15% *транс*-форм. Видно, что общий вид спектра близок к спектрам поглощения тонких пленок *цис*-полиацетилена. Однако в спектре поглощения раствора на фоне основной полосы поглощения видна колебательная структура во всем исследуемом диапазоне частот.

В области 22 000–17 000 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая полоса поглощения, характерная для *цис*-полиацетилена, на фоне которой видны два максимума и перегиб с частотами 20 180, 18 930 и 17 740 см<sup>-1</sup>. В области 17 000–13 000 см<sup>-1</sup> присутствует плечо, связанное с наличием в полиацетилене 10–15% *транс*-формы, на котором наблюдаются три плохо разрешенных максимума с частотами 15 840, 14 960 и 13 960 см<sup>-1</sup>. И в области 40 000–2000 см<sup>-1</sup> присутствует коротковолновый спад основной полосы поглощения, на котором наблюдаются 11 максимумов и перегибов с частотами 37 340, 36 000, 34 550, 32 840, 31 320, 29 170, 27 500, 26 030, 24 780, 23 400, 21 800 см<sup>-1</sup>.

На кривой 1 (рис. 1) приведен обзорный спектр поглощения. Для более точного определения положения максимумов колебательной структуры подбирали концентрации растворов и условия записи на каждом участке спектра. Было обнаружено, что интенсивность этих максимумов зависит от концентрации растворов и природы растворителя. Разрешение колебательной структуры в области 40 000–22 000 см<sup>-1</sup> увеличилось при добавлении в спиртовый раствор композиции хлороформа или гексаметапола. Присутствие в растворе гексаметапола приводило также к незначительному (100–200 см<sup>-1</sup>) смещению положения максимумов. Среднее расстояние между максимумами колебательной структуры в области поглощения *цис*-полиацетилена ~1220, в области поглощения *транс*-полиацетилена ~960 и в области коротковолнового спада ~1550 см<sup>-1</sup>. В области коротковолнового спада расстояние между максимумами колебательной структуры колеблется в довольно широких пределах от 2150 до 1250 см<sup>-1</sup>. На рис. 1 (кривые 2 и 3) приведены спектры поглощения растворов композиций полиацетилена с ПВБ в этиловом спирте, прогретых в запаянных ампулах в инертной среде при 348 К в течение 20 и 60 ч. Видно, что прогревание приводит к росту интенсивности полосы поглощения *транс*-полиацетилена и сопровождается постепенным уменьшением интенсивности максимумов колебательной структуры во всем исследуемом диапазоне частот.

На рис. 2 приведены спектры поглощения исходной (кривая 1) и изомеризованной (кривая 2) пленок, полученных из растворов композиций полиацетилена с ПВБ. Исходная пленка содержала 85–90% *цис*-полиацетилена. Изомеризацию проводили прогреванием при 348 К в инертной среде в течение 20 ч. Изомеризованная пленка содержала ~50% *транс*-полиацетилена. Видно, что для исходной пленки (кривая 1) колебательная структура наблюдается на основной полосе *цис*-полиацетилена, для изомеризованной пленки (кривая 2) колебательная структура вообще не наблюдается. В то же время положение полос поглощения в спектрах пленок и растворов совпадает и для *транс*-полиацетилена.

Таким образом, у исходных растворов, содержащих 85–90% *цис*- и 10–15% *транс*-полиацетилена, колебательная структура наблюдается и для *цис*- и для *транс*-полиацетилена и в области коротковолнового спада. У растворов, прогретых ~60 ч при 348 К и содержащих 80% *транс*- и

20% *цис*-полиацетилена, колебательная структура почти исчезает во всем исследуемом диапазоне частот. Переход от растворов к пленкам также приводит к уменьшению разрешения колебательной структуры, которая остается в виде перегибов только на полосе поглощения *цис*-полиацетилена. Сравнение положения максимумов полос поглощения *цис*- и *транс*-полиацетилена в растворах с литературными данными для тонких и толстых пленок показывает, что в растворах наблюдается смещение полос в коротковолновую область. Для *цис*-полиацетилена: относительно тонких пленок — на  $600 \text{ см}^{-1}$ , относительно толстых — на  $1200\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ ; для

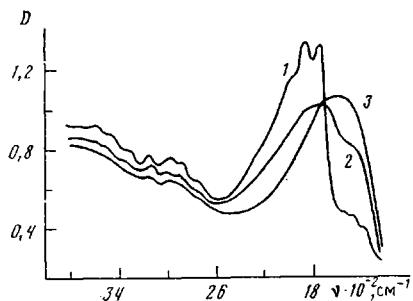


Рис. 1

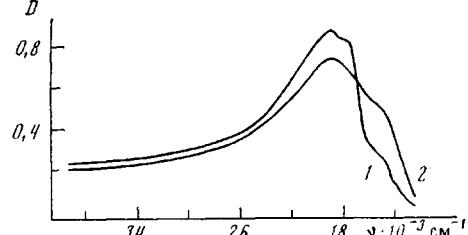


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения исходного раствора (1), композиции полиацетилена с ПВБ в этиловом спирте, а также растворов, прогретых при 348 К в инертной среде в течение 20 (2) или 60 ч (3)

Рис. 2. Спектры поглощения исходной пленки (1), полученной из композиции полиацетилена с ПВБ, и пленки, прогретой при 348 К в инертной среде в течение 20 ч (2)

*транс*-полиацетилена: относительно толстых пленок — на  $2000 \text{ см}^{-1}$ . Вероятно, это смещение не связано с изменением агрегатного состояния, поскольку положение максимумов у растворов и полученных из них пленок совпадает.

Колебательная структура полосы поглощения, связанный с *транс*-полиацетиленом для полиацетилена, содержащего лишь 10—15% *транс*-формы, наблюдается впервые. Наиболее длинноволновый максимум колебательной структуры ( $13900 \text{ см}^{-1}$ ) находится в области предельных значений энергетической щели для бесконечной цепи, т. е. связан с наличием длинных *транс*-последовательностей.

Этот факт позволяет предположить, что *цис*-*транс*-изомеризация проходит по цепному механизму, приводящему к образованию достаточно длинных фрагментов *транс*-структурь при низких степенях изомеризации. Исчезновение колебательной структуры полосы поглощения *транс*-полиацетилена при термической *цис*-*транс*-изомеризации связано с протеканием побочных реакций. В исходных композициях *транс*-полиацетилен образуется в ходе синтеза при 233 К. Последующая термическая изомеризация протекает в матрице *цис*-полиацетилена при повышенных температурах. В этом случае процесс изомеризации зависит от плотности, однородности и структуры окружения и может протекать с образованием коротких блоков и структурных или химических дефектов.

Наличие колебательной структуры в области  $40000\text{--}22000 \text{ см}^{-1}$  также свидетельствует о том, что в полиацетилене присутствуют макромолекулы с нарушениями в цепи, приводящими к образованию коротких блоков. Сравнение частот поглощения наблюдаемых максимумов с частотами поглощения для индивидуальных полиенов *транс*-структурь [6] позволяет говорить о длинах полиеновых фрагментов, содержащих 4—12 двойных связей. Среднее расстояние между колебательными максимумами в этой области, равное  $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$ , также близко к наблюдаемому для индивидуальных полиенов. Тот факт, что колебательная структура в этой области спектра зависит от концентрации и природы растворителя и

исчезает при нагревании и при формировании твердой фазы позволяет предположить, что короткие фрагменты образуются в ходе *цис*-*транс*-изомеризации на структурных или химических дефектах.

В настоящей работе не обсуждаются причины растворимости полученных композиций полиацетилена и морфология полимерных частиц в растворе. Однако можно предположить, что и в растворе полиацетилен находится в виде микрочастиц или фибрилл, агрегация которых предотвращается макромолекулами ПВБ. Можно предположить, что размеры этих частиц сравнимы с размерами фибрилл в тонких пленках полиацетилена, поскольку положение полос поглощения и *цис*- и *транс*-полиацетиленов в композициях почти совпадает с их положением для тонких пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ito T., Shirakawa H., Ikeda S.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 1943.
2. *Fincher C. R., Pebbles D. L., jr., Heeger A. J., Dreey M. A., Matsumura J., MacDiarmid A., Shirakawa H., Ikeda S.* // Solid State Commun. 1978. V. 27. P. 489.
3. *Tanaka M., Watanabe A., Tanaka I.* // Chem. ser. 1981. V. 17. № 4-5. P. 131.
4. *Tanaka M., Watanabe A., Tanaka I.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. P. 3430.
5. *Eckhardt H.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 4. P. 2085.
6. *Sondheimer F., Ben-Efrain, Wolovsky R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 85. № 7. P. 1675.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XII.1986