

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.(64+49):546.16

## СОСТОЯНИЕ ИОДА В ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Арзуманян А. М., Арутюнян И. Л., Стародуб В. А.,  
Сенкевич А. И., Матнишян А. А.

Из данных рентгеноэлектронных, ИК- и УФ-спектров полиароматических комплексов с иодом найдено, что в зависимости от содержания допанта последний может находиться в виде  $I^-$  и  $I_{3^-}$ . Дублетная структура  $N_{1s}$  линий в рентгеноэлектронных спектрах полипиридинового комплекса указывает на присутствие двух форм атома азота — пиридинового и связанного с образованием четвертичной аммониевой соли. Удельная электропроводность полипиридинового комплекса на два порядка выше полинафтилинового и полиантраценового.

Согласно имеющимся представлениям, в ряде случаев проводимость полимерных полупроводников нельзя объяснить без учета примесных состояний. Их источником в полисопряженных системах могут быть нарушения структуры полимерной цепи, концевые группы, дефекты, вызванные реакциями окисления, комплексы или продукты взаимодействия полимерной цепи с катализатором и т. д. [1].

Описанный нами ранее метод синтеза полиароматических комплексов с иодом на основе нафтилина, антрацена, пиридина и других ароматических соединений позволяет получить полимерные комплексы сразу в процессе полимеризации, причем иод является одновременно катализатором и донорирующим агентом. В зависимости от условий реакции и очистки метод позволяет получить полимерные комплексы, содержащие от 7 до 80% иода с  $\sigma_{20}=10^{-9}-10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-4}$  [2, 3]. Исследование структуры этих комплексов позволило предположить наличие различных структурных звеньев в полимерной цепи, однако остается невыясненным вопрос состояния донорирующего агента в полимерном комплексе.

Полипиридиновые комплексы (ППК) с иодом представляют собой растворимые в ДМФА, ДМСО, ТГФ порошки черного цвета, с  $M \sim 2 \cdot 10^3$ , в то время как полинафтилиновые (ПНК) и полиантраценовые комплексы (ПАК) практически нерастворимы в органических растворителях. Полученные образцы парамагнитны и дают узкие ( $\Delta H=8-10 \text{ Э}$ ) симметричные сигналы ЭПР (концентрация парамагнитных центров  $10^{16}-10^{18} \text{ спин/г}$ ). С увеличением температуры синтеза ППК до  $200^\circ$  содержание иода достигает максимальных значений (70–80%), при обработке ППК щелочным раствором концентрацию иода можно довести до 10–20%. В рентгеноэлектронных спектрах высоколегированного ППК, содержащего 80% иода, в области энергий связи  $3d$ -электронов атома иода наблюдаются узкие одиночные линии со значениями энергий связи  $E$  в  $3d_{5/2}=631,0$  (половиширина линии 1,2 эВ) и  $E$  в  $3d_{3/2}=619,4$  эВ (половиширина линии 1,1 эВ), что, согласно данным работы [4], соответствует энергиям связи  $I_{3^-}$ . Следовательно, в высоколегированных ППК иод находится преимущественно в одной форме (рис. 1). При понижении содержания иода в полимерном комплексе до 20% линий спектра  $I$   $3d_{3/2}$  уменьшаются. Уширенную линию с половишириной 1,6 эВ можно разложить на две составляющие со значениями  $E=619,4$  и  $619,8$  эВ, при этом новая линия соответствует энергии связи  $I^-$  [4]. С понижением содержания иода в полимере наблюдается также некоторое уширение на 0,3 эВ и частичное смещение в сторону низких энергий ( $E=630,0$  эВ) линий  $I$   $3d_{5/2}$ , что также свидетельствует в пользу образования  $I^-$  (рис. 1). Из ска-

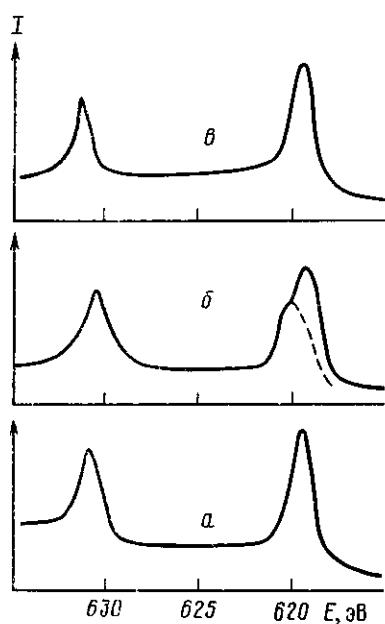


Рис. 1

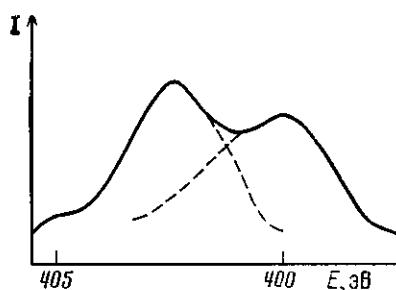
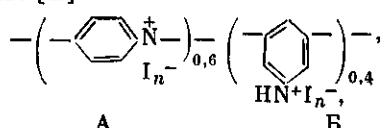


Рис. 2

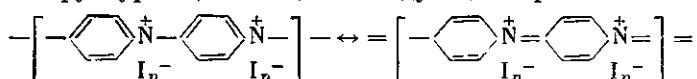
занного следует, что в слаболегированных ППК, иод может находиться в двух формах I- и I<sub>4</sub>-.

Дублетная структура  $N_{1s}$  линий в рентгеноэлектронных спектрах (рис. 2) ППК указывает на присутствие двух форм азота — пиридинового, соответствующего  $E=399,8$  эВ [5] и атома азота, связанного с образованием четвертичной аммониевой соли ( $E=402,4$  эВ). Следовательно, не все звенья полимерной цепи образуют солевую форму (полипиридинийиодид).

Полученные данные дают более полное представление о ранее предложенной структуре ППК [2].



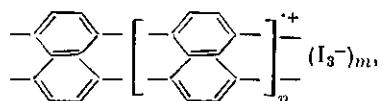
где преобладающие элементарные звенья ( $\gamma$ -замещенные) могут быть резонансными структурами, имеющими следующее строение:



( $n=0, 1, 3$ ).

При этом на рентгеноэлектронных спектрах ППК не наблюдается значительного различия между структурными звеньями А и Б.

В отличие от ППК с иодом, где иод может образовывать полиаммониевую соль, в ПНК иод образует ион-радикальную соль [6]. По данным рентгеноэлектронных спектров ( $E_{I_1}^{3d_{5/2}}=631,4$  эВ; полуширина линии 1,13 эВ;  $E_{I_1}^{3d_{3/2}}=619,6$  эВ; полуширина линии 1,2 эВ) иод также находится в виде  $I_3^-$ .



где  $n/m=1-3$ .

Дополнительным подтверждением существования иода в полиароматических комплексах в виде  $I_3^-$  являются результаты изучения электронных спектров. Образцы ППК и ПНК с иодом были исследованы в виде спиртовых растворов или пленок, полученных методом вакуум-папыления и формирования последних из растворов. В УФ-спектрах всех образцов

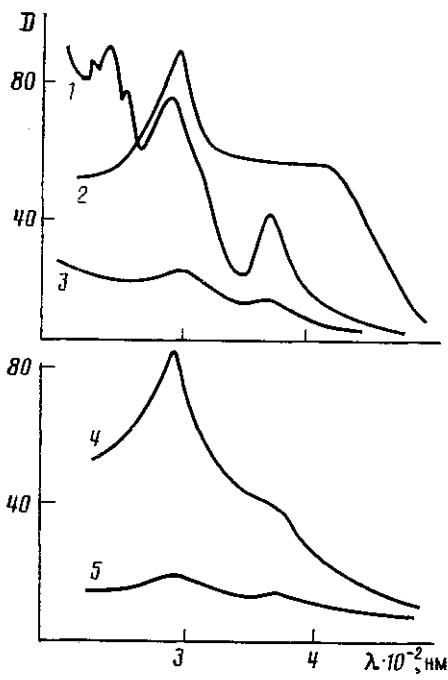


Рис. 3

Рис. 3. УФ-спектры ППК в растворе этанола (1), в форме напыленной пленки (2), в форме пленки, полученной из раствора ТГФ (3), а также ПНК в форме напыленной пленки (4) и пленки из раствора ДМФА (5)

Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности ПАК (1) и ППК (2) от содержания иода

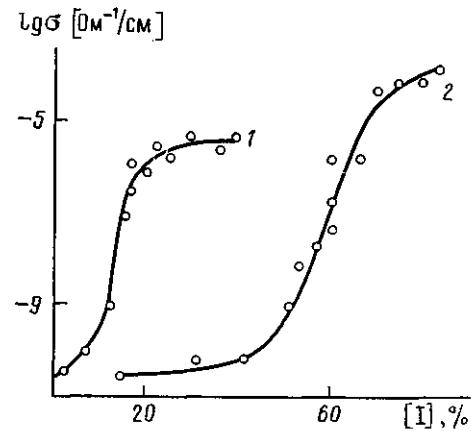


Рис. 4

присутствуют максимумы поглощения  $D$  в областях 295, 360 нм (рис. 3), которые, согласно работе [7], характерны для  $I_3^-$ . В случае вакуум-напыления пленок ППК имеют место частичная деструкция комплекса, приводящая к образованию свободного иода, полоса поглощения которого наблюдается в виде широкого максимума в области 420 нм.

Исследования ИК-спектров ППК, ПНК, ПАК показали, что в области 420–470  $\text{cm}^{-1}$  имеется поглощение, которое можно отнести как к ковалентной связи С–I, так и к связи С–Н ароматического кольца [8]. Однако в полимере нафтилина, не содержащего иод, этот пик поглощения также присутствует. Более того, рентгеноэлектронные спектры не выявили присутствие ковалентно-связанного иода. Следовательно, если в процессе полимеризации и имеет место замещение водорода на иод, в полученных полиароматических комплексах ковалентно связанный иод практически не остается. Кроме того, образование  $I^+$  (типа иодониевых солей) и любых окисленных форм иода исключается. Это привело бы к появлению в рентгеноэлектронных спектрах линий, на несколько эВ смещенные в сторону более высоких энергий [9].

Содержание иода в полимерном комплексе существенно влияет на его электрофизические свойства. Удельная электропроводность резко возрастает с увеличением концентрации иода в полимере (рис. 4), причем  $\sigma_{20}$  ППК на  $\sim 2$  порядка выше ПНК и ПАК, но максимального значения  $\sigma_{20}$  ПНК и ПАК достигают при содержании иода в полимере 35%, а ППК — при 80%.

Рентгеноэлектронные спектры регистрировали на приборе «Varian IEF-15», снабженном магнитным анодом ( $h\nu=1253,6$  эВ). Энергию связи измеряли относительно 1s-линий углерода (253 эВ) паров масла при комнатной температуре; точность измерения положения линий  $\pm 0,1$  эВ. Образцы наклеивали на липкую ленту, свернутую в цилиндр.

УФ-спектры снимали на спектрометре «Specord», растворитель — этанол, концентрация  $10^{-3}$  моль/л, или на образцах в виде пленок, полученных из раствора ТГФ и ДМФА на стеклянной подложке. УФ-спектры напыленных пленок снимали на спектрометре СФ-26. Образцы наносили на стеклянную или кварцевую подложку под вакуумом  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при 240–250°.

Спектры ЭПР снимали на приборе «Varian E-3», эталон — ДФПГ. ИК-спектры полимерных образцов записывали на спектрометре UR-20 в тонких пленках и в таблетках с КBr.

Удельную электропроводность измеряли на омическом участке в ячейках поверхностного типа с электродами из серебра и в ячейках типа «сандвич»  $\text{SnO}_2$  (поликомплекс) Ag на термоометре Е6-13.

**Синтез ППК.** Полимеризацию пиридина проводили в стеклянных запаянных ампулах с предварительной дегазацией ( $10^{-1}$  мм рт. ст.) в среде инертного газа аргона или гелия. В ампулу помещали 0,4 г (0,005 моля) пиридина и от 0,4 г (0,0015 моля) до 3,2 г (0,0125 моля) иода и нагревали в вертикальной печи в динамическом режиме (5 град/мин) до достижения необходимой температуры ( $160\text{--}240^\circ$ ), затем выдерживали при этой температуре от 0,5 до 5 ч. Полимеры очищали экстракцией бензолом в аппарате Сокслета в течение 20 ч с последующей дополнительной очисткой вакуум-отгонкой (1 мм рт. ст.) до постоянного веса.

Полимеризацию нафталина и энтрацена проводили аналогично при  $200^\circ$ , мольное соотношение иод : мономер = 2 : 1, продолжительность реакции 2 ч.

Щелочную обработку ППК осуществляли концентрированным раствором едкого кали в течение 1 сут при комнатной температуре, затем промывали дистиллированной водой и сушили.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Simionescu G. J., Percec V. // Progr. Polymer Sci. 1982. № 8. P. 433.
2. Матнишян А. А., Арутюнян И. Л., Арзуманян А. М. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. С. 728.
3. Матнишян А. А., Арутюнян И. Л., Григорян Л. С., Овчинников А. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 5. С. 1149.
4. Storodub V. A., Baumer V. N., Culla J. M., Golovkina J. F. // Synthetic Metals. 1983. № 5. P. 1.
5. Lindberg B. J., Hedman J. // Molecular Spectroscopy by Means of ESGA-Chemica Scripta. 1975. V. 7. P. 155.
6. Матнишян А. А., Арзуманян А. М., Григорян Л. С., Арутюнян И. Л., Григорян С. Г., Асатрян Р. С., Манукян А. Л., Матевосян Р. О. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 9. С. 590.
7. Toyoda K., Person W. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 8. P. 1629.
8. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 398.
9. Зигбан К., Иогансон Т., Бармарк Т., Карлсон С., Лендерген И., Лидберг Б. // Электронная спектроскопия. М., 1971. С. 493.

Армянский филиал ВНИИ химических реагентов  
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
16.VI.1987

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Институт металлофизики АН УССР

#### STATE OF IODINE IN POLYAROMATIC COMPLEXES

Arzumanyan A. M., Arutyunyan I. L., Starodub V. A.,  
Senkevich A. I., Matnishyan A. A.

#### Summary

It has been found from the X-ray-electronic, IR- and UV-spectra of polyaromatic complexes with iodine that depending on the dopant content the last can be in the  $I^-$  and  $I_3^-$ - forms. Dublet structure of  $N_{1s}$  lines in the X-ray-electronic spectra of the poly-pyridine complex points out the presence of two forms of the nitrogen atom — the pyridinium one and that related with the formation of the quaternary ammonium salt. The specific electrical conductivity of the polypyridine complex is two orders higher than of polynaphthalene and polyanthracene ones.