

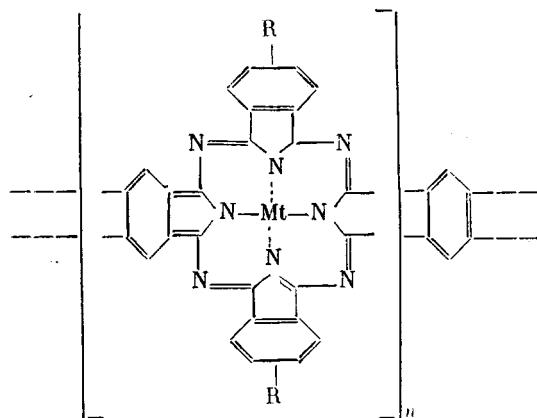
УДК 541.64:537.3

© 1991 г. А. А. Дулов, А. И. Шерле, Л. А. Абрамова,
В. Р. Эпштейн, Д. П. Шашкин

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГО- И ПОЛИФАЛОЦИАНИНОВ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

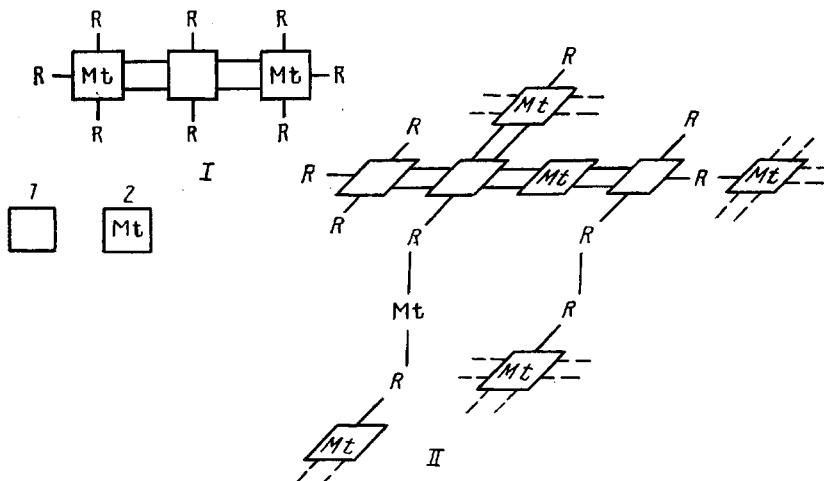
Исследована связь ММ, степени сшивания, металлического состава и степени кристалличности олиго- и полифалоцианинов с их электрическими свойствами. Для получения соединений изученного класса с повышенной электропроводностью необходимо обеспечить выделение структурно-однородных полимеров с высокой степенью сшивания и с максимальным содержанием металла, как входящего в азапорфиновый цикл, так и находящегося вне цикла. Из изученных металлов наиболее эффективны медь и цинк.

Возросший в последние годы интерес к проблеме создания полимерных полупроводниковых материалов различного назначения сделал необходимой переоценку работ по исследованию электрофизических свойств полимеров с системой сопряжения, в том числе полимерных фталоцианинов

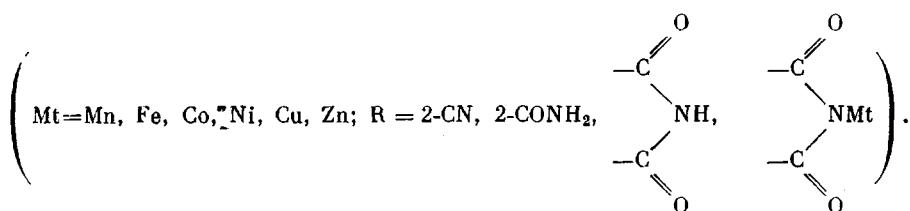


Действительно, несмотря на большой экспериментальный материал, результаты, полученные при изучении свойств этих полимеров, крайне противоречивы, а многие данные, например по влиянию структуры и размеров макромолекулы на эти свойства, вообще отсутствуют.

Одна из основных причин такого положения состоит в том, что полифалоцианины, полученные известными методами, не поддаются тщательной очистке, что приводит к неконтролируемому содержанию примесей в их составе [1]. Недавно показано [2, 3], что эти объекты представляют собой смесь олигомеров и полимеров различного строения (рисунок): ленточного (I), плоскосетчатого и трехмерного, по-видимому, графитоподобного (II).



Схематическое изображение структуры полимера ленточной I и плоско-сетчатой с переходом в трехмерную II. 1 и 2 — безметаллическое и металлизированное фталоцианиновые звенья



Соотношение этих структур в смеси, а также количество и природа обрамляющих и концевых групп макромолекулы зависят от условий синтеза и очистки.

Состав и структура металлсодержащих олиго-(ОФЦ-Mt) и полифталоцианинов (ПФЦ-Mt) еще более сложны: наряду с отмеченными структурами возникает большое количество новых, отличающихся положением и содержанием металла в макромолекуле. Показано, что наряду с металлом, находящимся в «окне» азапорфиноного цикла (Mt_{u}), металлокомплексы содержат и внециклический металл (Mt_{nuc}), который может входить в состав различных аксиальных мостиковых связей, быть координированным по периферии макромолекулы или участвовать в образовании межмолекулярных связей [4].

Концентрация Mt_{u} в объекте, как правило, не превышает 5–7 вес.%, содержание внециклических металлов ≥ 0 , при общем содержании металла до 10–15 вес.% и даже выше.

Настоящая работа посвящена исследованию полупроводниковых свойств безметаллических и металлсодержащих олиго- и полифталоцианинов с целью оценить вклад каждого из главных факторов, определяющих эти свойства: степени спиривания, размеров макромолекулы, кристалличности вещества, а также положения, содержания и природы металла. Постановка такой задачи стала возможной благодаря разработке метода синтеза, позволяющего проводить фракционирование полученных олигомерных и полимерных продуктов [2, 3].

Исследуемые в работе соединения получали реакцией поликлоутетрамеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты в массе при 300° в течение 0,5–50 ч в присутствии 0–200 мол.% мочевины как с солями металлов (в отношении к мономеру от 3:1 до 3:10), так и без них с последующей очисткой кипячим спиртом (ПФЦ-нф, ПФЦ-Mt-нф) и разделением их на отдельные фракции.

Фракции, растворимые в ацетоне и ДМФА, представляли собой олигомерные соединения (ОФЦ, ОФЦ-Mt) ленточной структуры с $M=1200$ –2600. Они хорошо растворялись в конц. H_2SO_4 и могли быть высаждены из кислотного раствора водой (ОФЦ-S, ОФЦ-Mt-S). Нерастворимая в органических растворителях часть (ПФЦ-н)

лишь частично растворялась в конц. H_2SO_4 . После переосаждения этой фракции в воду были получены ПФЦ-С и ПФЦ-Мт-С – полимеры ленточного строения. Нерастворимая в кислоте часть продукта – это полифталоцианины плоскосетчатого и трехмерного строения – ПФЦ-ир, ПФЦ-Мт-ир. До обработки конц. H_2SO_4 комплексы могли содержать различные типы металлов, после обработки – только Мт_q.

Кроме того, для изучения влияния степени кристалличности на полупроводниковые свойства полимеров были синтезированы безметаллические полифталоцианины в растворе нитробензола – ПФЦ*, обладающие повышенной кристалличностью [5].

Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью ИК- и электронных спектров поглощения, содержание металла в образцах определяли методом нейтронно-активационного анализа, ММ – методом ИТЭК.

Степень сшивания полимера оценивали по уменьшению содержания концевых нитрильных групп, определяемого по интегральной интенсивности A полосы 2230 cm^{-1} (валентные колебания концевых групп $C\equiv N$) в ИК-спектрах исследуемых образцов.

Рентгенограммы снимали на установке УРС-50-И с использованием излучения $Cu K_{\alpha}$ и Ni-фильтра. Степень кристалличности K рассчитывали по соотношению суммы интенсивностей всех дифракционных максимумов к суммарной интенсивности аморфной и кристаллической составляющих спектра.

Электропроводность σ ($\Omega^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) измеряли на постоянном токе в вакууме ($10^{-4}\text{--}10^{-5}$ мм рт. ст.) на таблетках толщиной 0,5–1 мм, спрессованных под давлением 500–800 МПа [6]. Энергию активации проводимости E_{σ} (эВ) определяли по температурной зависимости σ в интервале 20–200° с использованием обычного уравнения аррениусовского типа.

Сопоставление данных по электропроводности, полученных для безметаллических соединений (табл. 1), показывает, что в случае рентгеноморфных ОФЦ ($K < 10\%$) с увеличением количества звеньев в молекуле растет электропроводность и снижается энергия активации проводимости (образцы 1–3). Это согласуется с общепринятыми представлениями о зависимости электрических свойств сопряженных систем от размеров областей непрерывного сопряжения в молекуле и свидетельствует о том, что для изученных ОФЦ электропроводность не сильно лимитируется межмолекулярными электронными переносами [7]. Аналогичным образом, электропроводность увеличивается с возрастанием степени сшивания макромолекул ПФЦ (образцы 4–6). При этом ПФЦ-нф (образец 7) имеет, как и следовало ожидать, меньшую электропроводность, чем ПФЦ-ир (образец 6), в котором содержание сильно сшитых структур выше.

Степень кристалличности, которая, как известно, в зависимости от длины и гибкости макромолекул может как облегчать, так и затруднять процессы токопереноса в структуре полимера [8], для изученных ПФЦ заметно увеличивает электропроводность (образцы 8–10). Это означает, что характер упорядоченной упаковки макромолекул полифталоцианинов, даже не содержащих металла, обеспечивает лучшие условия для межмолекулярных электронных переносов, чем при аморфной структуре.

Сопоставляя электрические свойства ОФЦ и ПФЦ, следует обратить внимание на то, что само по себе увеличение длины молекулярной цепи еще не обеспечивает возрастания электропроводности, а может сопровождаться даже ее снижением (например, образцы 4, 5 и 8, по сравнению с образцом 3). Это вполне понятно, поскольку макромолекулы ПФЦ

Таблица 1

Зависимость электрических свойств от размеров макромолекулы, степени сшивания и кристалличности безметаллических азапорфинов

Образец, №	Соединение	$A_{C\equiv N}$	$K, \%$	$-\lg \sigma_{20^\circ}$	$E_{\sigma}, \text{эВ}$
1	ФЦ	—	Кристалл	12–17	0,6–0,9 [7]
2	ОФЦ ($M=1800$)	220	<10	12,4	0,34
3	ОФЦ ($M=2600$)	200	<10	9,25	0,09
4	ПФЦ-н	105	<10	12,5	—
5	ПФЦ-н	35	<10	12,0	—
6	ПФЦ-ир	0	<10	7,5	0,30
7	ПФЦ-нф	—	<10	9,65	0,26
8	ПФЦ*	—	15	11,7	0,25
9	ПФЦ*	—	36	6,5	0,20
10	ПФЦ*	—	100	4,1	0,0

некомпланарны, и, значит, удлинение цепи, во-первых, не приводит к существенному увеличению области непрерывного сопряжения в молекуле, во-вторых, может увеличивать стericеские затруднения для межмолекулярных переходов носителей тока. Следовательно, повышение электропроводности с ростом числа звеньев в макромолекуле ПФЦ будет происходить только при условии сильной сшивости (образец 6) или высокой кристалличности структуры (образцы 9 и 10).

Рассмотрим теперь, как влияет на электрические свойства олиго- и полифталоцианинов присутствие металла в зависимости от его природы и местоположения в макромолекуле (Mt_u и Mt_{uu}).

В табл. 2 приведены данные для ОФЦ-Мт с металлом только в «окне» циклов Mt_u , сравнительно с ОФЦ. Можно видеть, что присутствие металла в азапорфиновом цикле улучшает электрические характеристики олигомеров. При этом медь и цинк оказываются эффективнее кобальта и никеля.

Из данных табл. 3 следует, что в принципе аналогичным образом влияют на электрические свойства олигофталоцианинов и внециклические металлы. Действительно, присутствие в макромолекуле, наряду с Mt_u , также и Mt_{uu} приводит к существенному (до 5 порядков) возрастанию электропроводности и некоторому снижению E_σ . При этом прослеживается определенная зависимость величины наблюдаемого эффекта от природы введенного металла: $Mn \approx Fe < Co \approx Ni < Cu \approx Zn$.

Сопоставление величин из табл. 2 с соответствующими величинами из табл. 3 попарно для каждого из металлов показывает, что металл в азапорфиновом цикле Mt_u существенно снижает E_σ , которая в этом случае, очевидно, характеризует энергетический барьер внутримолекулярного образования носителей тока, однако при этом электропроводность всего полимера оказывается не столь высокой, как в случае присутствия металла в обеих позициях ($Mt_u + Mt_{uu}$). Очевидно, внециклические металлы (Mt_{uu}) играют свою роль на стадии межмолекулярных электронных переносов, оказывая двойное действие: с одной стороны, маскируют внутримолекулярный энергетический эффект, вызываемый металлом в позиции Mt_u , но с другой стороны, облегчают миграцию носителей тока между молекулами.

Переходя к полимерным объектам, ПФЦ-Мт ленточной структуры, содержащим металл только в цикле (табл. 4), можно видеть, что влия-

Таблица 2

Электрические свойства ОФЦ-Мт, содержащих металл только в азапорфиновом цикле Mt_u

Соединение	Содержание металла, вес. %	$K, \%$	$-\lg \sigma_{20^\circ}$	$E_\sigma, \text{эВ}$
ОФЦ-S	0	< 10	12,0	0,40
ОФЦ-Ni-S	2,0	< 10	11,2	0,16
ОФЦ-Co-S	4,5	< 10	10,75	0,18
ОФЦ-Cu-S	6,7	< 10	8,1	0,16
ОФЦ-Zn-S	4,3	18	8,6	0,02

Таблица 3

Электрические свойства ОФЦ-Мт, содержащих различные типы металла $Mt_u + Mt_{uu}$

Соединение	M	Содержание металла, вес. %	$K, \%$	$-\lg \sigma_{20^\circ}$	$E_\sigma, \text{эВ}$
ОФЦ	1800	0	15	12,4	0,34
ОФЦ-Mn	1650	5,2	25	9,95	0,31
ОФЦ-Fe	1650	5,7	39	8,80	0,32
ОФЦ-Co	1700	4,85	27	8,3	0,28
ОФЦ-Ni	2040	2,5	< 10	7,45	0,28
ОФЦ-Cu	—	7,5	35	7,1	0,27
ОФЦ-Zn	1250	5,6	17	8,5	0,22

Таблица 4

Электрические свойства ПФЦ-Mt ленточной структуры, содержащих металл только в азапорфиновом цикле Mt_ц

Соединение	Содержание металла, вес. %	K, %	-lg σ _{20°}	E _σ , эВ
ПФЦ-S	0	15	11,7	0,25
ПФЦ-Ni-S	5,5	<10	10,7	0,25
ПФЦ-Co-S	5,5	14	6,15	0,20
ПФЦ-Cu-S	5,4	<10	8,7	0,07
ПФЦ-Zn-S	3,5	<10	8,3	0,06

Таблица 5

Зависимость электрических свойств сшитых полифталоцианинов от содержания металла Mt_ц+Mt_{нц}

Соединение	Содержание металла, вес. %	K, %	-lg σ _{20°}	E _σ , эВ
ПФЦ-ир	0	<10	7,5	0,30
ПФЦ-Mn-ир	3,7	<10	9,6	0,16
ПФЦ-Mn-ир	5,5	30	6,85	0,14
ПФЦ-Mn-ир	8,2	<10	6,15	0,09
ПФЦ-Co-ир	9,7	13	5,5	0,16
ПФЦ-Cu-ир	5,8	43	4,3	0,17
ПФЦ-Cu-ир	9,0	41	3,7	0,08
ПФЦ-Zn-ир	5,6	<10	4,1	0,12

ние Mt_ц в случае полифталоцианинов оказывается, по существу, таким же, как в случае олигомеров (табл. 2). Правда, на фоне лучших электрических характеристик ПФЦ-Mt это влияние проявляется несколько слабее.

Из того факта, что во всех рассмотренных группах объектов наиболее сильный эффект наблюдается при введении непереходного металла — цинка, можно заключить, что в изученных системах свободные d-орбитали металлов не играют определяющей роли в процессе токопереноса.

О роли металлов в сильносшитых (трехмерных) полимерах можно судить по результатам, приведенным в табл. 5. Наличие Mt_ц+Mt_{нц} в этом случае приводит как к увеличению электропроводности, так и к снижению энергии активации проводимости. По силе эффекта металлы (при сопоставимых концентрациях) сохраняют уже отмеченный порядок: Mn≤Co<Cu<Zn. На примере Mn и Cu видно, что эффект усиливается с ростом концентрации металла в полимере, причем это справедливо как для аморфной (Mn), так и для кристаллической (Cu) структуры полимера. В работе [9] не было обнаружено существенной зависимости E_σ от природы металла, так как в то время авторы не обладали методом разделения комплексов с различными типами металлов и исследовали только ОФЦ-Mt, содержащие Mt_ц+Mt_{нц}. Для таких олигомеров, как следует из табл. 3, различия E_σ для разных металлов незначительны. Дальнейшее развитие работ привело к идентификации различных типов металлов [4] и разделению комплексов с Mt_ц и Mt_ц+Mt_{нц}, что в свою очередь позволило выявить более четкие закономерности по влиянию природы металла на электропроводность таких соединений.

Разработанный метод синтеза олиго- и полифталоцианинов позволил показать, что электрические параметры этих соединений закономерно изменяются в зависимости от размеров, структуры и состава этих соединений. На основании представленных результатов можно заключить, что для получения соединений изученного класса с повышенной электропроводностью необходимо обеспечить выделение структурно-однородных полимеров с высокой степенью сшивания и с максимальным содержанием металла, как входящего в азапорфиновый цикл, так и находящегося вне цикла. Наиболее эффективными из изученных металлов оказались цинк и медь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Шерле А. И. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 2088.
2. Шерле А. И., Промыслова В. В., Шапиро Н. И., Эпштейн В. Р., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1258.
3. Эпштейн В. Р., Шерле А. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1655.
4. Эпштейн В. Р., Копыловский Ю. Б., Кучеров А. В., Суздалев И. П., Шерле А. И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10.
5. Кушнерев М. Я., Шерле А. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1187.
6. Дулов А. А., Абрамова Л. А., Рубинштейн А. М. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 931.
7. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970. С. 696.
8. Дулов А. А., Слинкин А. А. Органические полупроводники. М., 1970. С. 80.
9. Дулов А. А., Абрамова Л. А., Шерле А. И., Эпштейн В. Р. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 242.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
30.03.90

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

A. A. Dulov, A. I. Sherle, L. A. Abramova, V. R. Epshtein,
D. P. Shashkin

ELECTRICAL PROPERTIES OF NONMETALLINE AND METALLINE OLIGO- AND POLYPHTHALOCYANINES OF VARIOUS STRUCTURE

S u m m a r y

The relation of the MM, degree of crosslinking, metal content and degree of crystallinity of oligo- and polyphthalocyanines with their electrical properties has been studied. To obtain compounds of this type with elevated electroconductivity it is necessary to provide the separation of structurally homogeneous polymers with the high degree of crosslinking and maximal content of a metal both incorporated into the azaporphine cycle and outside it. Among metals under study copper and zinc are the most effective ones.