

УДК 541.64:537.3:543.422.27

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
И КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ
ОТ СТЕПЕНИ ДОПИРОВАНИЯ
ПОЛИ(1-*n*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛИМИНО-2-*n*-
ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛАМИНО-1,4-БУТАНДИИЛ-СО-1-ХЛОР-1-
БУТЕН-1,4-ДИИЛА)

© 2000 г. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Н. А. Дургарян, Р. А. Асатуриан,
Р. М. Бегинян

Ереванский государственный университет
375025 Ереван, ул. А. Манукяна, 1

Поступила в редакцию 03.08.1999 г.
Принята в печать 17.01.2000 г.

Методами измерения электропроводности и ЭПР установлено, что при допировании поли(1-*n*-диметиламинофенилимино-2-*n*-диметиламинофениламино-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутил-1,4-диила) иодом и бромом образуются катион-радикальные и катионные центры, обуславливающие электропроводность полимера. Электропроводность изменяется в пределах 10^{-4} – 10^{-10} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, эффективные энергии активации – в диапазоне –0.2...+1.7 эВ, количество парамагнитных центров – в интервале 0.23×10^{18} – 3.57×10^{18} спин/г. Показано, что константы сверхтонкой структуры спектров ЭПР комплексов полимера с иодом и низкомолекулярных солей Вурстера очень близки.

Полимеры, содержащие аминогруппы, хорошо исследованы в качестве электроактивных полимеров, и некоторые из них получили практическое применение [1–3]. Нами были исследованы электрические свойства поли(1-*n*-диметиламинофенилимино-2-*n*-диметиламинофениламино-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутил-1,4-диила) (ПДМАФ) и его комплексов с полимерами, содержащими электроноакцепторные дихлорбензохиноновые и цианогруппы [4]. Их удельная электропроводность меняется в пределах 10^{-6} – 10^{-10} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Известно, что *n*-фенилендиамины образуют стабильные комплексы с переносом заряда с бромом, т.е. соли Вурстера [5]. В настоящей работе была исследована возможность образования стабильных комплексов ПДМАФ с иодом и бромом, а также их электрические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПДМАФ и комплексы твердого ПДМАФ с иодом и бромом получали и очищали по методикам, описанным в работе [4]. ДМФА очищали известным методом. ЭПР-спектры записывали на при-

боре SE/X-2543 фирмы “Radiopan”, электропроводность образцов в виде прессованных таблеток измеряли на приборе “Тераомметр Е6-137” двухконтактным методом. Ошибка определения ширины линии спектра ЭПР составляла ± 0.01 мТл и величины *g*-фактора ± 0.001 .

Комpleксы с иодом и бромом в растворе получали добавлением раствора иода в тетрахлориде углерода к раствору полимера в ДМФА и затем измеряли ЭПР-спектр. После удаления растворителя под вакуумом определяли электропроводность образцов. Все полимеры перед определением электропроводности высушивали под вакуумом (0.2 кПа) в эксикаторе над P₂O₅.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения комплексов ПДМАФ с иодом, т.е. для получения ПДМАФ с разным уровнем допирования, хорошо измельченный полимер выдерживали с раствором иода в CCl₄ с разным соотношением реагентов. Эти комплексы довольно стабильны и при хранении при комнатной

Таблица 1. Электрические свойства комплексов полимера $[(\text{CH}_2\text{C}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n)\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n)\text{CH}_2]_{0.95}-(\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2)_{0.05}]_n$ с иодом

I_2 , мол. %	σ , $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	Температура определения σ , К	E_a , эВ	Температурный интервал определения E_a , К
0	5×10^{-12}	298	0.5	300–368
	3×10^{-7}	293	1.5	293–313
	5×10^{-6} a	303	1.7	282–323
	1×10^{-6} b	285	1.5	282–323
80	5×10^{-6}	296	0.5	289–364
	5×10^{-7} a	295	1.1	289–367
	2×10^{-6} b	298	—	—
80д	5×10^{-6}	295	0.6	295–344
	1×10^{-4} a	294	0.24	294–344
78в	5×10^{-5}	295	0.31	296–367
	2×10^{-5} a	296	0.3	296–367
77	5×10^{-7}	296	0.3	296–367
	3×10^{-7} a	295	1.3	295–360
	3×10^{-5} b	294	0.13	294–353
66	2×10^{-6}	295	1.6	301–345
	1×10^{-4} a	293a	0.3	293–353
	3×10^{-6} b	303	−0.2	303–353
48	1×10^{-9}	295	1.2	295–358
	5×10^{-10} a	294	1.2	294–358
	5×10^{-8} b	295	0.2	295–358
30	2×10^{-9}	296	0.6	296–335

Примечание. а – второе, б – третье определение σ после повторного определения E_a ; в – комплекс оставлен при комнатной температуре в эксикаторе на 1 год, д – комплекс получен в растворе в ДМФА; д – комплекс получен в растворе в хлороформе.

температуру до 1 года их электропроводность в большинстве случаев изменяется незначительно (табл. 1 и 2). Электропроводность этих комплексов в зависимости от количества иода в полимере изменяется в пределах 10^{-4} – 10^{-10} $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$, т.е. по сравнению с недопирированным полимером электропроводность увеличивается до 8 порядков. С уменьшением содержания иода от 80 до 66 мол. % электропроводность изменяется мало, а дальнейшее уменьшение количества иода в полимере приводит к уменьшению электропроводности. Электропроводность допированного ПДМАФ в растворе почти не отличается от ПДМАФ, допированного взаимодействием раствора иода с твердым полимером.

Электропроводность ПДМАФ, допированного взаимодействием раствора брома в CCl_4 с твердым полимером, изменяется от 10^{-7} до 10^{-9} $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$, а электропроводность ПДМАФ, допированного бромом в растворе ДМФА, находится в пределах 10^{-6} – 10^{-7} $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$. Интересно, что электропроводность ПДМАФ, допированного в растворе как бро-

мом, так и иодом одинакова (табл. 1 и 3). Последнее можно объяснить тем, что доминирующим для электропроводности является полимерная часть комплекса, иначе электропроводность должна отличаться из-за разного сродства атомов брома и иода к электрону (3.38 и 3.08 эВ соответственно) [6].

Эффективные значения энергии активации электропроводности, рассчитанные обычным способом, меняются от −0.2 до 1.7 эВ. Было обнаружено, что при изменении уровней допирования ПДМАФ иодом – от 48 до 78 мол. % при повторном определении энергии активации электропроводность увеличивается, а энергия активации уменьшается (табл. 1). В полимере, содержащем 66 мол. % иода, после двукратного определения энергии активации (рис. 1) полимер приобретает полуметаллическую проводимость [7]. Энергия активации оказывает отрицательной (−0.2 эВ), при этом электропроводность равна 3×10^{-4} $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$ и в процессе определения энергии активации изменяется на 2 порядка, а количество парамагнитных центров (ПМЦ) возрастает незначительно (рис. 2).

Таблица 2. Данные ЭПР-спектроскопии комплексов полимера $[(\text{CH}_2\text{C}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n)\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n)\text{CH}_2]_{0.95}-(\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2)_{0.05}]_n$ с иодом и бромом

I, мол. %	Количество ПМЦ		$\sigma, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	Температура определения σ, K	Время хранения комплекса, месяцы	$\Delta B_{pp}, \text{мTл}$	g-фактор
	спин $\times 10^{18}$	спин $\times 10^{20}$					
г	моль ПДМАФ						
0	0.23	0.75	5×10^{-12}	298		1.19	2.005
48	1.74	9.8	1×10^{-9}	295	4	1.82	2.006
66	1.98	16.2	2×10^{-6}	295	4.3	1.92	2.006
66	2.08	17.0	3×10^{-4} а	303	4.3	1.92	2.006
77	2.52	29.7	5×10^{-7}	295	0.12	1.90	2.007
78	1.24	15.3	5×10^{-5}	295	12	1.87	2.007
78	1.26	15.6	2×10^{-5} а	296	12	1.82	2.007
80	1.55	20.9	5×10^{-6}	296	11	1.87	2.007
676	3.57	23.3	1×10^{-9}	295	0.7	1.55	—

Примечание. а – второе определение σ после определения E_a , б – комплекс с бромом.

Таблица 3. Электрические свойства комплексов полимера $[(\text{CH}_2\text{C}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n)\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n)\text{CH}_2]_{0.95}-(\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2)_{0.05}]_n$ с бромом

Br ₂ , мол. %	$\sigma, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	Температура определения σ, K	$E_a, \text{эВ}$	Температурный интервал определения E_a, K
67	1×10^{-9}	295	1.4	295–363
	2×10^{-8} а	295	1.3	295–363
78	1×10^{-7}	294	0.6	294–364
	1×10^{-8} а	293	0.8	293–353
80в	3×10^{-6}	294	1.1	293–332
	1×10^{-6} а	292	1.4	293–332
	3×10^{-7} б	294	1.2	293–351
80в	3×10^{-6}	298	—	—
	3×10^{-7} а	298	—	—
	2×10^{-7} б	301	—	—

Примечание. а – второе, б – третье определение σ после повторного определения E_a , в – комплекс получен в растворе в ДМФА.

Из приведенных данных следует, что в ходе определения энергии активации протекают процессы, которые увеличивают электропроводность полимера, вследствие чего измеренная “энергия активации” получается выше ее истинного значения.

Образование комплекса с переносом заряда и их участие в проводимости при допировании ПДМАФ с иодом и бромом подтверждается ЭПР-исследованиями. Сигналы ЭПР от твердого допированного и недопированного ПДМАФ представляют собой синглеты с шириной между точками максимальной крутизны (ΔB_{pp}) от 1.19 до 1.92 мТл, g-фактором от 2.005 до 2.007 и концентрацией ПМЦ 0.23×10^{18} – 3.57×10^{18} спин/г (табл. 2).

Установлено следующее.

1. Образуются комплексы с переносом заряда и количество ПМЦ на 1 моль ПДМАФ структурных единиц растет с повышением содержания иода в комплексе (табл. 2).

2. Нагревание комплексов до 363 К, которые хранились при комнатной температуре более 4 месяцев, мало влияет на количество ПМЦ в полимере.

3. Линейная зависимость между концентрацией ПМЦ в полимере и электропроводностью не наблюдается (такие данные имеются и в литературе [8]).

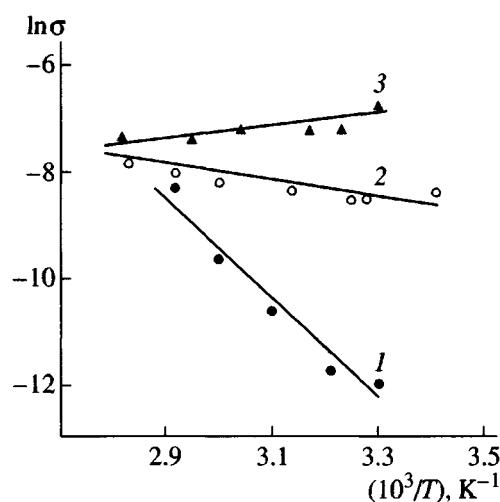


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности ПДМАФ, допированного 66 мол. % иодом: 1 – первое, 2 – второе, 3 – третье определение E_a .

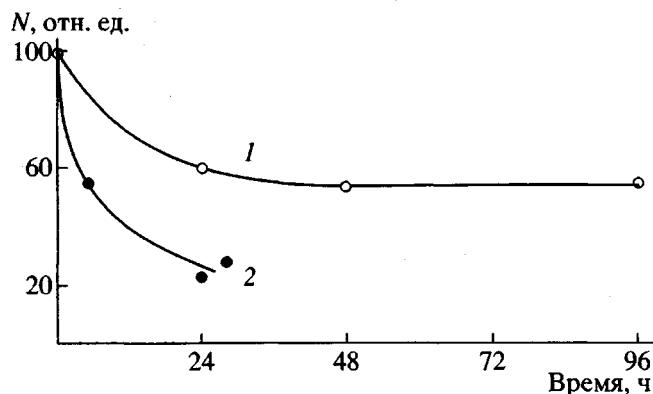


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации ПМЦ от длительности хранения растворов комплексов ПДМАФ с иодом в ДМФА (1) и в этиленхлориде (2).

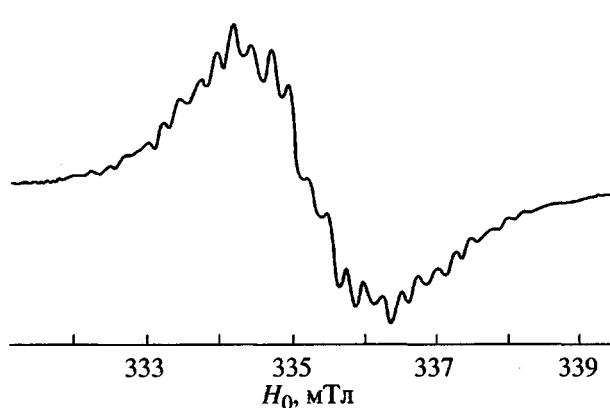
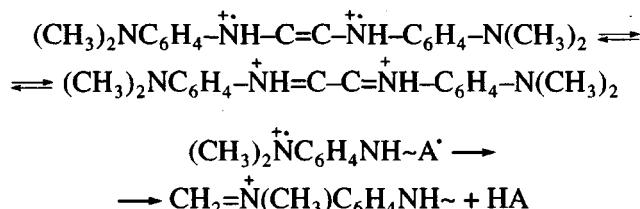


Рис. 3. Спектр ЭПР поглощения катион-радикала ПДМАФ (0.19 моль/л), полученного при взаимодействии с иодом (0.69 моль/л) в ДМФА.

4. Замена иода бромом мало влияет на концентрацию ПМЦ в полимере.

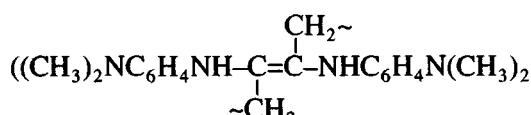
5. Увеличение времени хранения комплекса при комнатной температуре уменьшает количество ПМЦ в полимере. Аналогичное уменьшение концентрации ПМЦ комплексов, образованных взаимодействием иода с ПДМАФ в растворе, происходит при использовании в качестве растворителя как ДМФА, так и этиленхлорид при комнатной температуре (рис. 2). В растворе ДМФА уменьшение концентрации ПМЦ протекает медленнее и в меньшей степени, чем в этиленхлориде.

Уменьшение концентрации ПМЦ, вероятно, происходит вследствие протекания таких процессов:



После допирования твердого полимера иодом сигнал ЭПР уширяется (табл. 2), что может быть объяснено спин-спиновым взаимодействием магнитных полей, которые существуют на соседних парамагнитных ионах. Поскольку ширина сигнала ЭПР зависит от расстояния между ними, увеличение концентрации парамагнитных ионов приводит к уширению линий.

При взаимодействии ПДМАФ с иодом при стехиометрическом соотношении (1 : 4) в растворе в ДМФА в спектре ЭПР появляется сверхтонкая структура, состоящая из 29 отдельных компонент (рис. 3). Из этих данных следует, что полимер в растворе имеет следующее строение:



Определены константы расщепления на водороде 2CH_3 и на азоте $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групп, они равны и составляют 0.73; на H_N и N_H – 0.51 и на ароматических четырех протонах – 0.23 мТл. В случае вурстовских солей *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина найдены константы расщепления для водородов 2CH_3 -групп 0.775, для азота в $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ – 0.762, H_N – 0.516, N_H – 0.473 мТл, для ароматических протонов в *ortho*-положении относительно $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группы – 0.265, *meta*-протонов – 0.149 мТл [9], а в случае *N,N*-ди-*n*-октил-*n*-фенилендиамина и *N,N*-ди-*второ*-октил-*n*-фенилендиамина значение константы рас-

щепления на $\text{CH}_2(\text{CH})$, N и H равно 0.62 и на ароматических протонах – 0.20 мГл [10].

Приведенные данные показывают, что комплексы полимера с иодом и бромом мало отличаются от соответствующих низкомолекулярных комплексов по распределению спиновой плотности. При этом возникает довольно сильное спин-орбитальное взаимодействие: g -фактор имеет значение от 2.05 до 2.007. В соответствии с литературными данными g -фактор аминильных радикалов меняется от 2.0043 до 2.0046 [11].

Электропроводность полимера, вероятно, обусловлена образованием катион-радикалов и катионов при его додировании. На наличие катионных центров в комплексах ПДМАФ с иодом в ДМФА указывают и данные спектроскопии ПМР, в которых сдвиг ароматических протонов смещается в слабое поле на 1 м.д. [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачев А.В., Тверская В.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 460.
2. Shuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 113.
3. Хидекель М.Л., Тодрес З.В. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1978. Т. 23. № 5. С. 483.
4. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1425.
5. Общая органическая химия / Под ред. Барфон Д., Оллис Д.М.: Химия, 1983. Т. 3. С. 447.
6. Гуревич Л.В., Карабечев Г.В., Кондратьев Ю.А. Энергии разрыва химический связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
7. Органические полупроводники / Под. ред. Топчиева А.В. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
8. Криничный В.И. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 6. С. 564.
9. Latte B.M., Taft R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 20. P. 5173.
10. Нейман М.Б., Меджидов А.А., Розанцев Э.Г., Скрипко Л.А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 2. С. 387.
11. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы М.: Химия. 1973.
12. Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Бегинян Р.М., Хачатрян А.О. // Хим. журн. Армении (в печати).

Effect of Doping on the Electric Conductivity and Paramagnetic Center Concentration in Poly(1-*p*-dimethylaminophenylimino-2-*p*-dimethylaminophenylamino-1,4- butanediyl-co-1-chloro-1-butene-1,4-diyl)

A. A. Durgaryan, R. A. Arakelyan, N. A. Durgaryan,
R. A. Asatryan, and R. M. Beginyan

*Yerevan State University,
ul. A. Manukyan 1, Yerevan, 375025 Armenia*

Abstract—The results of electric conductivity and EPR measurements showed that iodine and bromine doping of poly(1-*p*-dimethylaminophenylimino-2-*p*-dimethylaminophenylamino-1,4-butanediyl-co-1-chloro-1-butene-1,4-diyl) leads to the formation of radical-cation and cation centers that account for the electric conductivity of the material. The doped polymer samples are characterized by the electric conductivity ranging from 10^{-4} to $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, the effective conductivity activation energy from -0.2 to +1.7 eV, and the paramagnetic center concentration $(0.23\text{--}3.57) \times 10^{18} \text{ g}^{-1}$. The hyperfine structure components in the EPR spectra of the polymer complexes with iodine are very close to the analogous values for the low-molecular-mass Wurster salts.