

УДК 541.64:537.3

КОРРЕЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ С ПРОТЯЖЕННОСТЬЮ СОПРЯЖЕНИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ БАРЬЕРАМИ В ПОЛИАЗАПОРФИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ. БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОЛИГО- И ПОЛИФТАЛОЦИАНИНЫ¹

© 2005 г. А. А. Дулов*, Л. А. Абрамова*, В. В. Промыслова**, А. И. Шерле**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 28.09.2004 г.

Принята в печать 01.04.2005 г.

Варьированием условий синтеза с помощью разработанного ранее метода получены ряды безметаллических олиго- и полифталоцианинов, различающихся по молекулярной массе, размерам областей непрерывного π-сопряжения и степени сшивки макромолекул. Электрические характеристики образцов определены методом термовакуумных кривых электропроводности, позволяющим идентифицировать соединения с различной структурой макромолекул. Выявлена зависимость электропроводности от протяженности π-сопряжения в макромолекуле и от распределения макромолекул в твердом теле, определяющего возможность межмолекулярных электронных переносов.

ВВЕДЕНИЕ

Уже в первых работах по изучению органических полупроводников была выявлена связь электрических свойств этих объектов как со степенью сопряжения ненасыщенных связей в молекуле, так и со способом упаковки молекул в твердом теле, обеспечивающей межмолекулярные электронные переносы [1]. Однако многочисленные последующие работы по выяснению механизмов зависимости электрических параметров от особенностей строения молекул с сопряженными связями и от качества межмолекулярных контактов не давали достаточно воспроизводимых результатов [2]. Большой разброс получаемых данных по электропроводности объясняли методическими трудностями измерений на порошковых объектах [3]. Действительно, определение реальных электрических характеристик вещества в дисперсных системах осложнено бесконтрольным вкладом межгранулярных контактных сопротивлений. Однако эти трудности можно преодолеть, применяя специальные методики изме-

рений. В настоящем исследовании использован метод термовакуумных кривых электропроводности [4]. На самом деле основная причина наблюдаемого разброса электрических данных для полимерных полупроводников кроется, очевидно, в методах их синтеза. Синтезируемые полимеры с системой сопряженных π-связей, как правило, не растворимы в органических растворителях, что сильно осложняет очистку продуктов и приводит к невоспроизводимости синтеза. Именно такая трудно контролируемая гетерогенность объектов не позволяет однозначно связать измеряемые величины электропроводности с особенностями строения макромолекул. Разработка нового метода получения олигомерных и полимерных объектов фталоцианинового ряда [5, 6] открывает возможности для выявления такой корреляции.

В настоящей работе для большого числа олиго- и полифталоцианинов (**ОФЦ** и **ПФЦ**), полученных при варьировании в достаточно широких пределах различных параметров синтеза и выделения, измерена электропроводность и выявлены закономерности ее изменения в зависимости от условий получения образцов. Предварительные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 1838).

E-mail: aad@ioc.ac.ru (Дулов Александр Андреевич).

данные для некоторых ОФЦ и ПФЦ опубликованы ранее [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза

Исследуемые в работе соединения были получены реакцией полициклотетрамеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты (**ТНПК**) двумя методами. По первому методу реакцию проводили в массе мономера в ампулах, предварительно откачанных до 10^{-3} мм рт. ст., при 275–350°C в присутствии 3 или 5 мол. % мочевины или воды как инициатора в течение 5, 7, 9, 10 и 30 ч; по второму – процесс осуществляли в растворе мономера в присутствии 0–3 мол. % мочевины или воды. В качестве растворителей использовали нитробензол, 1,5-пентандиол, тетраэтиленгликоль (**ТЭГ**), тетраметилмочевину (**ТММ**). Температуру реакции варьировали от 140 до 210°C. Продолжительность реакции 5–30 ч.

Во всех случаях (в отличие от обычно применяемых и известных из литературы методов) проводили разделение полученных продуктов на фракции, растворимые в органических растворителях: в ацетоне – ОФЦ-1, в ДМФА – ОФЦ-2 и не растворимые в этих растворителях – ПФЦ. Исследовали как перечисленные фракции, так и нефракционированные продукты. Подробности выделения этих фракций описаны в работах [5, 6]. Строение азапорфинового звена и предполагаемая структура цепи макромолекулы (ленточная для разных ОФЦ и трехмерная для нерастворимых ПФЦ) приведены в работе [7].

Для выяснения влияния времени фракционирования на электрические свойства продуктов ОФЦ-2 выделяли ступенчато, обрабатывая олигомер кипящим ДМФА в течение 7, 20, 30, 170 и 240 ч, а затем обычным способом высаждали фракции в CCl_4 .

В работе использовали мономер ТНПК двух видов: полученный в лаборатории из тетраамида пиромеллитовой кислоты, характеризующийся $T_{\text{пл}} = 265^\circ\text{C}$ (ТНПК-1), и приобретенный у фирмы “Across” с $T_{\text{пл}} = 255^\circ\text{C}$ (ТНПК-2).

ММ олигомеров измеряли на осмометре фирмы “Knauer” в ДМФА при 95.5°C с использованием в качестве стандарта ПЭГ 1000.

Количество свободных групп $\text{C}\equiv\text{N}$ оценивали по интегральной интенсивности полосы 2230 cm^{-1} в ИК-спектрах ($A_{\text{C}\equiv\text{N}}$), рассчитанной по формуле

$$A_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2.4D\Delta V_{1/2}/L,$$

где D – оптическая плотность, $\Delta V_{1/2}$ – полуширина полосы, L – толщина таблетки (см).

Методика измерения электропроводности

Электропроводность измеряли на постоянном токе с использованием стандартных мегомметров – тераомметров (МОМ-4, Е6-3, Е6-13А) в вакууме 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. для образцов в форме таблеток, спрессованных из синтезированных порошкообразных продуктов под давлением 50–80 мПа. Для обеспечения омических контактов с электродами торцы таблеток покрывали слоем графита (с помощью мягкого карандаша или акварадага). Измерения проводили в интервале температур 20–250°C по методике построения термовакуумных кривых электропроводности (**ТВЭ-кривых**) [4]. Для каждого образца получали серию значений удельной электропроводности σ ($\text{См}/\text{см}$) путем последовательного нагревания таблетки в вакууме до температуры $T_{\text{вак}} = 100$, 150, 200 и 250°C. Образцы выдерживали при каждой из этих стандартных температур до постоянного значения, т. е. до соответствующего псевдоравновесного состояния образца. Это состояние определяется количеством десорбирующихся при данной температуре в вакууме примесей (воды, кислорода, остатков растворителя), возможным отщеплением определенной части концевых групп и изменением характера упаковки макромолекул в твердом теле. Протекание описанных процессов при одной и той же температуре зависит от свойств объекта; оно различно для разных веществ, поэтому результирующие ТВЭ-кривые характерны для каждого вещества – по форме и расположению на графике $\lg \sigma - T_{\text{вак}}$. Метод ТВЭ-кривых минимизирует вклад контактных сопротивлений в электрические характеристики объекта, так как характеризует объект не по какому-то одному значению σ , а по ТВЭ-кривой, выявляющей индивидуальную зависимость σ каждого вещества от температуры прогревания в вакууме в достаточно широком температурном диапазоне. Использование описанной методики позволяет проводить качественную идентификацию раз-

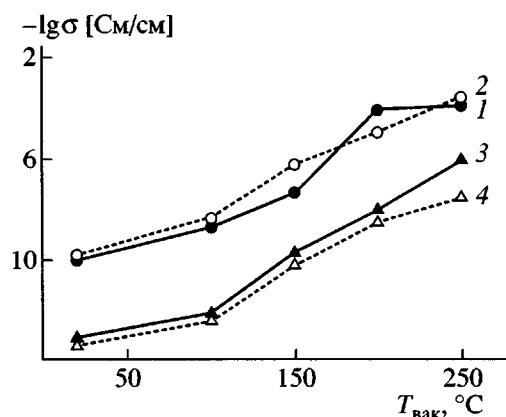


Рис. 1. Характеристические ТВЭ-кривые для повторно синтезированных соединений: 1, 2 – ОФЦ-2 (синтез в массе мономера ТНПК-2, 350°C, 10 ч, 5% мочевины), 3, 4 – ОФЦ-2 (синтез в растворе нитробензола, 210°C, 30 ч, 5% мочевины); штриховые кривые – данные для повторно синтезированных образцов.

личных химических компонентов, присутствующих в объекте (в нашем случае – фракций полимера с разной ММ). Для характеристики объектов и сопоставления их электрических свойств в настоящей статье на графиках (если не оговорено другое) приводятся значения, полученные при 200°C (σ_{200}). Термообработка при этой температуре обеспечивает десорбцию основной массы примесных адсорбентов, но еще не вызывает термодеструкции синтезированных молекул.

Значения энергии активации проводимости E_σ (эВ), которые рассчитывали по формуле $\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$, определяли после термовакуумной обработки при каждой из указанных выше стандартных температур $T_{\text{вак}}$ в интервале от 20°C до соответствующей $T_{\text{вак}}$. Таким образом для каждого образца получали семейство значений от E_σ^{100} до E_σ^{250} . Рассчитываемые значения энергии активации проводимости характеризуют энергетику тех же десорбционных и топохимических процессов, которые протекают в объектах в ходе термовакуумной обработки и определяют изменения состояния межгранулярных контактов и величин электропроводности. Значения E_σ и их изменения, как правило, полностью подтверждают все закономерности, установленные на основании данных по электропроводности. Поэтому для более компактного изложения материала в

настоящей работе мы сочли возможным не обсуждать величины E_σ , кроме особо оговоренных случаев. Примером идентичности выводов, сделанных на основе измерений σ и по значениям E_σ , может служить сопоставление данных по эффекту переключения, приведенное ниже.

Воспроизводимость получаемых данных

Для ряда образцов проводили параллельные измерения электрических характеристик и обнаружили хорошую воспроизводимость данных: разброс не превышал одного порядка величины σ . С целью подтверждения методической воспроизводимости синтеза изучаемых соединений определяли электрические характеристики ряда образцов ОФЦ-2 и нефракционированных продуктов, полученных в параллельных синтезах. На рис. 1 представлены данные для двух из этих образцов. Наблюдается очень хорошее совпадение соответствующих характеристических кривых при всех температурах измерений, что свидетельствует о воспроизводимости химического синтеза.

Следует особо отметить, что для большинства образцов после измерения проводимости в ходе температурной обработки в вакууме величина электропроводности при 20°C на воздухе на несколько порядков отличается от исходного значения соответствующего образца. Это означает, что происходящая во время измерений дополнительная термообработка (до 250°C в вакууме) вызывает необратимые изменения образца (десорбция остаточного количества растворителя или других примесей, либо частичное отщепление концевых групп, дополимеризация олигомера или перераспределение макромолекул в твердом теле). На примере образца ПФЦ, полученного при полимеризации ТНПК-1 в течение 7 ч в присутствии 5 мол. % мочевины при 285°C, было показано, что содержание свободных концевых групп CN уменьшается от 9.7% в исходном образце до 6.1% после измерения электропроводности.

Но для ряда образцов после измерений обнаружено практически полное возвращение к исходным значениям на воздухе. Можно сделать вывод, что эти образцы более стабильны по составу и структуре, чем те, которые не показывают полной обратимости в отношении измерений. Наблюдаемые для этих образцов изменения электрических свойств при прогревании в вакууме в

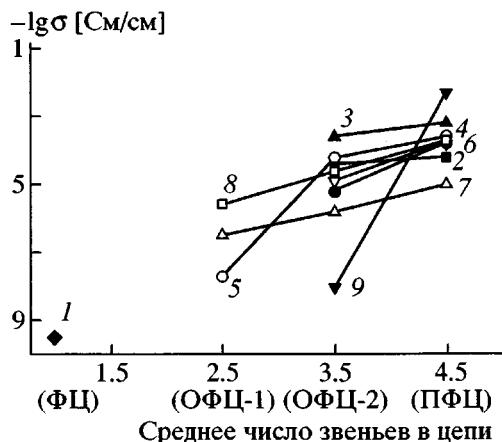


Рис. 2. Изменение электропроводности с ростом ММ продуктов: 1 – фталоцианин; 2 – 350°C, 10 ч., 5 мол. % мочевины, ТНПК-1; 3 – 330°C, 10 ч., 5% мочевины, ТНПК-2; 4 – 350°C, 10 ч., 5% мочевины, ТНПК-2; 5 – 315°C, 10 ч., 5% мочевины, ТНПК-2; 6 – 330°C, 10 ч., 5% мочевины, ТНПК-1; 7 – 305°C, 7 ч., 5% мочевины, ТНПК-1; 8 – 305°C, 10 ч., 5% мочевины, ТНПК-1; 9 – синтез в растворе нитробензола, 210°C, 30 ч., 5% мочевины, ТНПК-1.

процессе измерений не связаны с деструкцией макромолекул, а обусловлены исключительно десорбцией кислорода и воды, молекулы которых вновь адсорбируются при введении воздуха после измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Зависимость электропроводности от ММ продуктов

Использованная в настоящей работе методика получения ОФЦ и ПФЦ позволяет определить величины электропроводности как нефракционированных продуктов, так и их различных фракций: растворимых (ОФЦ-1 и ОФЦ-2) и не растворимых (ПФЦ) в органических растворителях. Для сравнения используются данные, полученные для безметаллического фталоцианина (**ФЦ**) – низкомолекулярного аналога исследуемых в работе соединений. Измерение ММ ряда образцов показало, что молекулярная масса ОФЦ-2, как правило, больше, чем у ОФЦ-1, а характеристическая вязкость ПФЦ, измеренная в концентрированной H_2SO_4 , выше, чем у ОФЦ-2. Это свидетельствует о более высоком значении молекулярной массы ПФЦ по сравнению с ОФЦ-2.

На рис. 2 сопоставлены величины удельной электропроводности для разных фракций в зави-

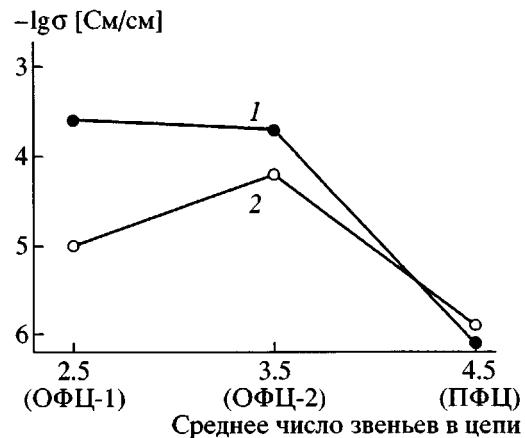


Рис. 3. Изменение электропроводности с ростом ММ продуктов (аномальные образцы): 1 – 285°C, 7 ч, 5 мол. % мочевины, ТНПК-1; 2 – 290°C, 9 ч, 3 мол. % мочевины.

симости от усредненного числа фталоцианиновых звеньев в цепи макромолекулы. Это число рассчитано из экспериментальных величин ММ². Для всех изученных продуктов наблюдается четкая общая закономерность: измеряемая электропроводность изменяется в ряду ФЦ < ОФЦ-1 < ОФЦ-2 < ПФЦ. Таким образом, электропроводность олигомеров выше, чем у ФЦ, и возрастает с повышением их ММ, но остается ниже, чем у полимерных продуктов.

Однако для некоторых из синтезированных серий продуктов обнаружили отклонение от указанной закономерности. На рис. 3 приведены данные для двух серий, в которых электропроводность фракций ПФЦ оказалась значительно ниже, чем фракций ОФЦ. Природа обнаруженных эффектов будет рассмотрена при обсуждении результатов.

Установленная закономерность, характерная для большинства изученных веществ, согласуется с общепринятыми представлениями о взаимосвязи электропроводности вещества и степени сопряжения в молекуле: чем больше область непрерывного π -сопряжения в макромолекуле, тем выше электропроводность объекта, состоящего из таких молекул. Но полученный результат информативен и важен еще в нескольких аспектах. Во-первых, он доказывает адекватность и надеж-

² В случае нерастворимых продуктов (ПФЦ), в цепи которых содержится более четырех звеньев и ММ не определяется, принято условное число звеньев, равное 4.5.

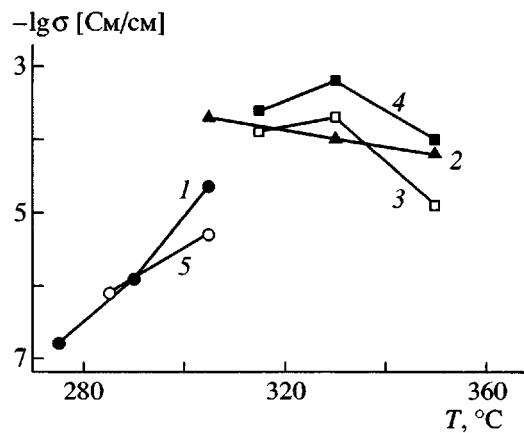


Рис. 4. Влияние температуры синтеза на электропроводность соединений, синтезированных в массе мономера: 1 – ПФЦ (9 ч, 3 мол. % мочевины); 2 – ПФЦ (10 ч, 5 мол. % мочевины, ТНПК-1); 3 – ОФЦ-2 (10 ч, 5 мол. % мочевины); 4 – ПФЦ ((10 ч, 5 мол. % мочевины, ТНПК-2); 5 – ПФЦ (7 ч, 5 мол. % мочевины).

ность экспериментального материала данного исследования – как в отношении синтеза, так и в отношении измерения электропроводности объектов (см. раздел “Воспроизводимость данных” в Экспериментальной части). Во-вторых, он дает базу для более детального анализа и объяснения различия электрических данных в разных сериях, т. е. для выявления влияния каждого из параметров синтеза на структуру и электропроводность продукта. И, в-третьих, анализ приведенных данных позволяет делать заключения о распределении макромолекул в массе продукта и на основе этого выявлять возникновение межмолекулярных барьеров в твердом теле и оценивать вклад каждой из фракций (в зависимости от содержания и распределения в объеме) в величину электропроводности синтезированного продукта.

Таблица 1. Влияние времени фракционирования на электропроводность и ММ двух пар образцов ОФЦ-2 (содержание мочевины 5 мол. %)

Условия синтеза	Время фракционирования, ч	ММ	$-\lg \sigma_{200}/E_\sigma$, эВ
300°C, 7 ч	30	1350	3.7/-0
	238	900	5.4/0.18
305°C, 10 ч	7	1260	4.6/-0
	168	830	6.0/0.22

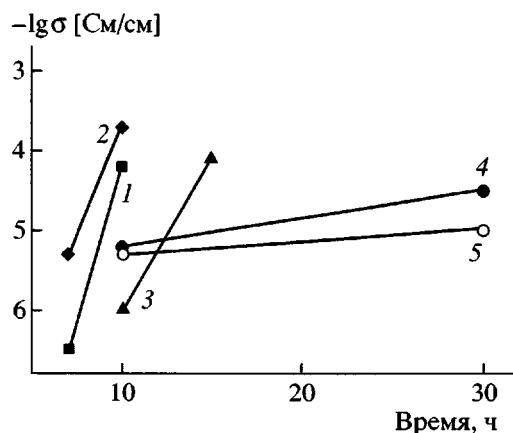


Рис. 5. Влияние времени синтеза на электропроводность соединений: 1 – ОФЦ-1 (305°C, 5% мочевины, 7 и 10 ч); 2 – ПФЦ (305°C, 5% мочевины, 7 и 10 ч); 3 – ОФЦ-2 (в растворе ТЭГ, 200°C, без инициатора, 10 и 15 ч); 4 – ОФЦ-2 (330°C, 5% мочевины, 10 и 30 ч); 5 – ОФЦ-2 (330°C, 5% мочевины, 10 и 30 ч).

Влияние условий синтеза на электрические свойства продуктов

Влияние температуры синтеза было изучено на примере более чем 20 объектов, полученных при 275–350°C и представляющих собой как нефракционированные продукты, так и выделенные из них олигомерные и полимерные соединения. Данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что влияние температуры синтеза различно в разных областях температур. В области ниже 330°C повышение температуры синтеза увеличивает, а выше 330°C – уменьшает проводимость.

Влияние времени синтеза было изучено на примере ОФЦ и ПФЦ, полученных как в массе мономера, так и в растворе нитробензола или тетраэтиленгликоля. Представленные на рис. 5 результаты свидетельствуют о том, что увеличение времени синтеза от 7 до 30 ч приводит в целом к увеличению проводимости для всех изученных образцов, причем в некоторых случаях это возрастание σ может быть весьма значительным – до 2 порядков величины.

На рис. 6 показано влияние времени фракционирования на электропроводность выделяемых ОФЦ. Видно, что увеличение времени от 7 до 280 ч в целом уменьшает электропроводность. При этом уменьшается ММ полученных соединений (табл. 1).

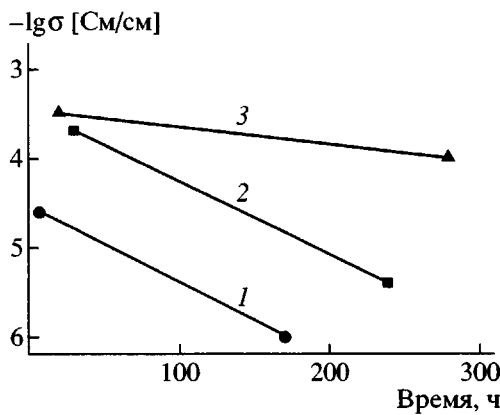


Рис. 6. Влияние времени фракционирования в ДМФА на электропроводность соединений, полученных в разных условиях: 1 – ОФЦ-2 (300°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, мономер ТНПК-1); 2 – ОФЦ-2 (305°C, 10 ч 5 мол. % мочевины, ТНПК-1); 3 – ОФЦ-2 (315°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, ТНПК-2).

Роль инициаторов полимеризации показана на примере образцов ОФЦ и ПФЦ, синтезированных с использованием в качестве инициатора мочевины (0–5 мол. %) и на примере образцов нефракционированных продуктов в случае инициатора воды (0–50 мас. %). По ходу кривых на рис. 7 видно, что присутствие инициатора приводит к заметному возрастанию проводимости (в изученных интервалах концентраций – на ~2 порядка величины σ).

На рис. 8 представлена зависимость электропроводности синтезируемых продуктов от природы используемого растворителя. Из рисунка следует, что замена пентандиола на нитробензол, тетраметилмочевину и особенно на тетраэтиленгликоль приводит к увеличению (до 5 порядков) проводимости соединений.

Для изучения влияния исходного мономера в синтезе продуктов на их электрические свойства были взяты ОФЦ и ПФЦ, приготовленные поликлотетрамеризацией двух разных образцов тетранитрила пиromеллитовой кислоты: ТНПК-1, синтезированный в лаборатории ИХФ и очищенный перекристаллизацией из уксусной кислоты, и ТНПК-2 торговой марки “Across”, не подвергнутый дополнительной очистке. Температура плавления этих реагентов составляла 265 и 255°C соответственно. На рис. 9 приведены отдельные характеристические кривые электропроводности

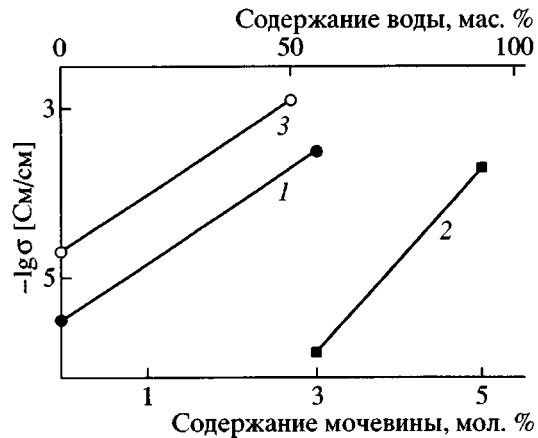


Рис. 7. Влияние содержания инициатора мочевины (1, 2) или воды (3) в реакционной массе на электропроводность соединений: 1 – ОФЦ-1 (в растворе ТЭГ, 200°C, 10 ч); 2 – ПФЦ (в массе ТНПК-1, 300°C, 10 ч); 3 – нефракционированные продукты (в растворе пентандиола, 200°C).

(ТВЭ-кривые) для каждого из изученных образцов. Из данных рис. 9а следует, что нефракционированный образец, синтезированный с мономером ТНПК-1 (кривая 1), обладает существенно меньшей проводимостью, чем образец, полученный синтезом с мономером ТНПК-2 (кривая 2) – отличие составляет 1.5–4 порядка величины σ (в зависимости от участка характеристических кривых). При этом для каждого из продуктов картина меняется при переходе от одной фракции к другой. Для фракций ОФЦ-2 никаких различий

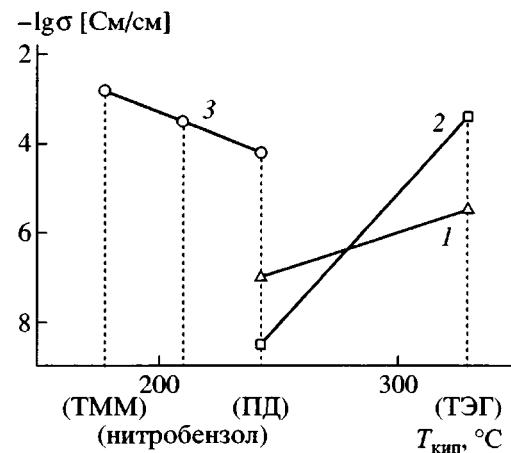


Рис. 8. Влияние природы растворителя на электропроводность соединений: 1 – ОФЦ-2 (200°C, 10 ч, без инициатора); 2 – ОФЦ-2 (180°C, 10 ч, без инициатора); 3 – нефракционированные продукты (210°C, 10 ч, без инициатора).

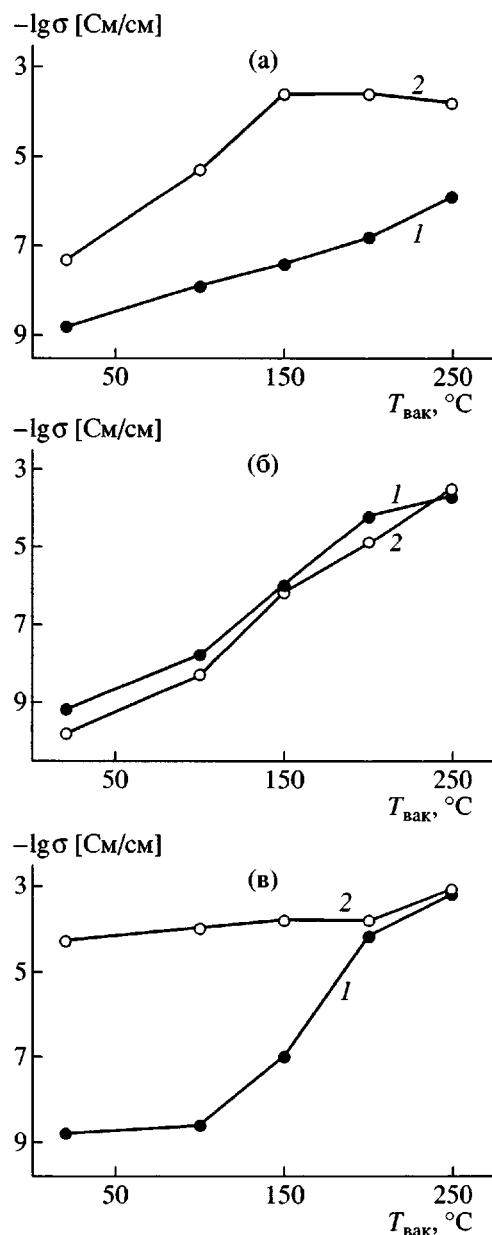


Рис. 9. Характеристические ТВЭ-кривые нефракционированных продуктов (а), ОФЦ-2 (б) и ПФЦ (в), синтезированных при 350°C в течение 10 ч в присутствии 5 мол. % мочевины в массе ТНПК-1 (1) и ТНПК-2 (2).

нет (рис. 9б), тогда как в случае фракций ПФЦ (рис. 9в) проявляются столь же большие отличия, что и для нефракционированных образцов (особенно при низких температурах измерения – ниже 200°C, где в наибольшей степени протекают десорбционные процессы). Таким образом, мономеры, полученные в разных условиях, могут приводить к продуктам, отличающимся по электропроводности.

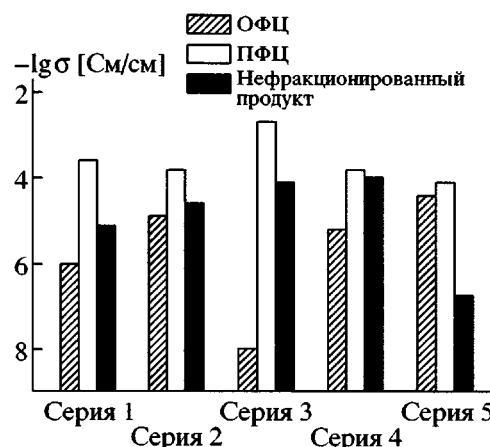


Рис. 10. Электропроводность нефракционированных продуктов в сопоставлении с электропроводностью выделенных фракций: серия 1 – 315°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, ТНПК-2; серия 2 – 350°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, в массе ТНПК-2; серия 3 – в растворе нитробензола, 210°C, 30 ч, 5 мол. % мочевины; серия 4 – 330°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, в массе ТНПК-1; серия 5 – 350°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, синтез в массе ТНПК-1.

Вклад отдельных фракций в общую проводимость синтезированного продукта и эффект электронного переключения

Сопоставление электропроводности выделенных ОФЦ и ПФЦ с электропроводностью нефракционированных образцов может дать информацию об относительном содержании и характере распределения фракций в исходном нефракционированном продукте.

На рис. 10 представлены данные для наиболее типичных образцов. Видно, что в большинстве серий величины электропроводности нефракционированных продуктов занимают промежуточное положение между значениями, характерными для лучше проводящих фракций (ПФЦ) и хуже проводящих фракций (ОФЦ). При этом обращает на себя внимание определенная тенденция: в некоторых случаях нефракционированные соединения по электропроводности близки скорее к лучше проводящим фракциям, а в других – к хуже проводящим. Можно предположить, что проводимость нефракционированных образцов определяется преимущественно одной из фракций. Это отчетливо проявляется для тех соединений, в которых наблюдается явление электронного переключения [8]. Такие объекты обладают двумя (или более) квазистационарными значениями

электропроводности, переходы между которыми можно обратимо осуществлять, например, высокочастотными импульсами электрического потенциала. Эффект электронного переключения чаще всего возникает в наиболее гетерогенных по составу объектах и свидетельствует о существовании в них нескольких конкурентных путей токопереноса, обусловленных разнообразием межмолекулярных контактов. Высота энергетического барьера в каждом из таких маршрутов задается электронными свойствами самых высокоомных молекул данного маршрута, поэтому эффект переключения позволяет идентифицировать присутствие различных молекул в составе объекта.

На рис. 11 представлены данные для двух таких объектов, в которых обнаружен эффект переключения. Для нефракционированного образца наблюдаются два метастабильных уровня проводимости, значения которых, как видно из рисунка, практически совпадают со значениями проводимости выделенных из этого образца фракций – либо ПФЦ, либо ОФЦ. На этом примере уместно сопоставить данные по электропроводности с величинами энергии активации проводимости E_σ тех же образцов, приведенными в табл. 2. Видно, что значения энергии активации для двух метастабильных состояний нефракционированного образца, как и величины электропроводности σ на графике (рис. 11), практически совпадают со значениями E_σ определяющих эти состояния фракций ПФЦ и ОФЦ-2. Таким образом, из анализа рассчитанных для ОФЦ и ПФЦ величин E_σ можно сделать те же выводы, что и на основе данных по электропроводности.

Сопоставим полученные результаты с данными по количественному содержанию фракций в продукте, которое зависит от условий получения. В большинстве случаев наибольшую долю в исследованных образцах составляет фракция ОФЦ-2 (30–65%), а содержание ПФЦ не превышает 10%. Поэтому именно фракция ОФЦ-2, как правило, определяет общую проводимость нефракционированного продукта. Обратившись к рис. 2, можно видеть, что диапазон значений электропроводности образцов ОФЦ-2 существенно шире, чем диапазоны значений проводимости для фракций ОФЦ-1 и ПФЦ. Данный факт свидетельствует о том, что фракция ОФЦ-2 более гетерогенна по составу, чем последние и содержит

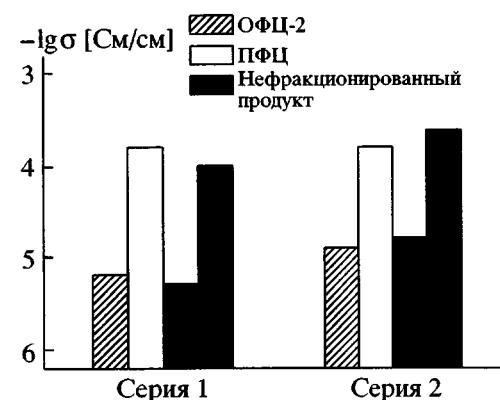


Рис. 11. Сопоставление электропроводности нефракционированного продукта, проявляющего эффект электронного переключения, с проводимостью выделенных из него фракций: серия 1 – 350°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, ТНПК-2; серия 2 – 330°C, 10 ч, 5 мол. % мочевины, ТНПК-1.

как более низкомолекулярные (хуже проводящие), так и более высокомолекулярные (лучше проводящие) олигомеры. В первом случае мы имеем дело с группой продуктов, характеризующихся более низкой электропроводностью, во втором случае – более высокой, как это отчетливо видно на рис. 10. Из сопоставления различных серий образцов (т. е. нефракционированный продукт и выделенные из него фракции ОФЦ и ПФЦ) следует, что пятая серия требует особого рассмотрения. В данном случае нефракционированный продукт обладает пониженной проводимостью, несмотря на высокую проводимость фракции ОФЦ-2 (содержание которой в сумме с ПФЦ составляет почти 60%). Это можно объяснить присутствием в образце низкомолекулярных (плохо проводящих) олигомеров, которые обладают достаточно высокой подвижностью и потому даже в случае их небольшого содержания могут внедряться в значительную долю контактов между макромолекулами ПФЦ, создавая повышенные энергетические барьеры.

Таблица 2. Значения электропроводности и энергии активации проводимости продуктов (температура синтеза 350°C, время 10 ч, содержание мочевины 5 мол. %)

Образец	$-\lg \sigma_{200}$	$E_\sigma, \text{эВ}$
Нефракционированный продукт	3.6 и 4.8	0.08 и 0.16
ОФЦ-2	4.9	0.18
ПФЦ	3.8	0.08

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость электропроводности от сопряжения в макромолекуле и от межмолекулярных контактов

Полученные в настоящей работе данные позволяют с достаточной степенью надежности выявить, какую роль в определении электрических характеристик изучаемых полимерных полупроводников играют, с одной стороны, внутримолекулярная система π -сопряжения и, с другой, – межмолекулярные контакты в твердом теле. Как показано выше, проводимость большинства изученных объектов изменяется в ряду $\Phi\text{Ц} < \text{OФЦ-1} < \text{OФЦ-2} < \text{ПФЦ}$. Проявление этой закономерности, обусловленной возрастанием протяженности областей внутримолекулярного непрерывного π -сопряжения, означает, что в областях межмолекулярных контактов в массе твердого тела не возникает слишком высоких потенциальных барьеров, затрудняющих электронные переносы между молекулами и маскирующих указанную закономерность. Контактные барьеры (межгранулярные, а для полимеров и межмолекулярные), о которых говорилось во Введении, все же могут вносить некоторый вклад в общую электропроводность объекта, вызывая определенный разброс значений σ . Из данных рис. 2 видно, что в пределах каждой из фракций (OФЦ-1, OФЦ-2 или ПФЦ) величины электропроводности образцов из разных опытов могут отличаться друг от друга на несколько порядков, что следует связать не только с различием условий синтеза, но и с вкладом контактных потенциалов. Тем не менее, даже такой большой разброс не валирит наблюдаемую закономерность.

Однако для некоторых из синтезированных в данной работе серий продуктов обнаружилось отклонение от такой зависимости. Это проявляется в том, что проводимость фракций ПФЦ оказывается существенно ниже, чем фракций ОФЦ (рис. 3). Можно предположить, что в данных сериях макромолекулы ПФЦ имеют некие стерические особенности структуры, затрудняющие межмолекулярные контакты. Возникающие в результате межмолекулярные барьеры лимитируют процесс токопереноса в этих соединениях.

Условия синтеза и строение макромолекул

Размеры внутримолекулярных областей непрерывного сопряжения зависят от параметров синтеза и условий обработки. Расширение этих областей в продуктах может происходить как вследствие дополимеризации по свободным группам CN (и в ОФЦ, и в ПФЦ) [6], так и из-за сшивания уже образовавшихся при синтезе макромолекул. Отметим, что увеличение степени сопряжения при прогревании безметаллических ПФЦ в интервале 50–200°C выявлено и по магнитным свойствам этих соединений [9].

Повышение температуры (до 330°C), времени синтеза и концентрации инициаторов (в области малых добавок) благоприятствует указанным процессам, что приводит к продуктам с более протяженными областями сопряжения. Падение электропроводности при температурах синтеза выше 330°C может объясняться тем, что при повышенных температурах образуются макромолекулы с нарушениями непрерывной цепи сопряжения. Возможно также, что происходящее при повышенных температурах отщепление концевых групп затрудняет межмолекулярные контакты.

При увеличении времени фракционирования уменьшается ММ продукта и, следовательно, протяженность областей сопряжения в макромолекулах. Возможно, это связано с деструктивными процессами в ходе фракционирования.

Плотность сшивок в продукте зависит и от характеристик мономера, которые оказывают влияние на ход синтеза.

Необходимо подчеркнуть, что при определенных условиях процесс сшивания может также приводить к нарушению непрерывности сопряжения в образующемся продукте. Это происходит, в частности, при использовании мочевины в концентрациях, больших, чем необходимо для инициирования. С ростом содержания мочевины в данном случае обнаруживается существенное уменьшение проводимости – до значений порядка 10^{-10} См/см, что объясняется внедрением фрагментов молекулы мочевины в структуру макромолекулы.

Таким образом, установлено, что, задавая определенные условия синтеза, можно регулировать электропроводность продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выявлен характер влияния различных условий получения на электропроводность безметаллических олиго- и полифталоцианинов. Показано, что увеличение температуры (до 330°C) и времени синтеза, а также добавки инициаторов приводят к расширению областей сопряжения. При увеличении времени фракционирования, напротив, происходит уменьшение молекулярной массы продукта и области сопряжения в макромолекуле. Установлено, что электропроводность продуктов определяется в первую очередь размерами областей сопряжения в макромолекуле, но в ряде случаев лимитируются межмолекулярными энергетическими барьерами в массе твердого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дулов А.А., Слинкин А.А. Органические полупроводники. М.: Наука, 1970.
2. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. С. 460, 626.
3. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. С. 302.
4. Дулов А.А., Абрамова Л.А., Баранов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 271.
5. Шерле А.И., Промыслова В.В., Шапиро Н.И., Эпштейн В.Р., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1258.
6. Эпштейн В.Р., Шерле А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1655.
7. Дулов А.А., Шерле А.И., Абрамова Л.А., Эпштейн В.Р., Шашкин Д.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 380.
8. Костылев С.А., Шкут В.А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1978.
9. Koksharov Yu. A., Sherle A. I. // Synth. Metals. 2005. V. 149. № 1. P. 19.

Correlation of Electric Conductivity with the Conjugation Length and Intermolecular Barriers in Polyazaporphine Compounds: Metal-Free Oligo- and Polyphthalocyanines

A. A. Dulov*, L. A. Abramova*, V. V. Promyslova, and A. I. Sherle****

* Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—By varying the conditions of synthesis according to the previously developed procedure, series of metal-free oligo- and polyphthalocyanines differing in the molecular mass, the size of continuous π -conjugation regions, and the degree of crosslinking between macromolecules were prepared. The electrical characteristics of samples were determined by measuring high-temperature/vacuum conductivity curves, a method that makes it possible to identify compounds with different macromolecular structures. The dependence of conductivity on the length of π -conjugation in macromolecules and on the distribution of macromolecules in a solid, which determines the feasibility of intermolecular electronic transitions, was revealed.