

УДК 541.64.537.3:547.979

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗАПОРФИНОВЫЕ МАКРОЦИКЛЫ¹

© 2008 г. **А. А. Дулов, Ю. А. Кокшаров*, Л. А. Абрамова**, А. И. Шерле*****

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

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

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

Поступила в редакцию 25.04.2007 г.
Принята в печать 10.12.2007 г.

Для закономерно изменяющихся рядов безметаллических полимеров с азапорфиновыми макроциклами проведено сопоставление электрических и магнитных характеристик со структурными параметрами макромолекулы, такими как размеры макромолекулы, протяженность областей сопряжения, концентрация свободных периферийных групп СН. Показано, что массив изученных полимеров в общем подчиняется среднестатистической закономерности, характерной для органических полупроводников: с повышением ММ и соответствующим удлинением цепи сопряжения в макромолекуле увеличивается электропроводность и сужается сигнал ЭПР. Для обнаруженных случаев аномального падения электропроводности с ростом ММ удалось однозначно доказать, какая из двух возможных причин указанной аномалии (нарушение цепи непрерывного π-сопряжения в макромолекуле или возникновение межмолекулярных барьеров) реализуется в каждой конкретной серии таких полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Уже на начальных этапах исследования органических полупроводников были обнаружены особенности их электрических и магнитных свойств и выявлена связь этих характеристик со степенью сопряжения ненасыщенных связей в молекуле и со способом упаковки молекул в твердом теле [1]. Однако во многих случаях при изучении зависимости электрических и магнитных параметров от структуры молекул с сопряженными связями и от эффективности межмолекулярных контактов наблюдался большой разброс получаемых данных. Одна из основных причин такого разброса обусловлена методами их приготовления. Полимеры с системой сопряженных π-связей, как правило, не растворимы в органических растворителях, что сильно осложняет очистку продуктов и приводит к плохой воспроизведимо-

сти синтеза. Трудно контролируемая гетерогенность объектов не позволяет однозначно связать измеряемые электрические и магнитные характеристики с особенностями строения макромолекул.

Разработка метода получения полиазапорфиновых соединений, обеспечивающего выделение достаточно узких фракций продукта [2, 3], дала возможность достоверно проследить изменения электрических [4] и магнитных [5] характеристик этих объектов в зависимости от ММ и протяженности сопряжения в макромолекуле. Было показано, что с повышением ММ, как правило, возрастает электропроводность и уменьшается ширина сигнала ЭПР, что свидетельствует об увеличении области сопряжения в макромолекуле. Однако в ряде случаев обнаруживалось аномальное снижение электропроводности при повышении ММ. Это можно было объяснить либо нарушениями непрерывной цепи сопряжения в макромолекуле, либо возникновением межмолекулярных барьеров [4]. Но, располагая только

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32481).

E-mail: ais@polymer.chph.ras.ru (Шерле Алла Ильинична).

электрическими характеристиками полимеров, измеренными на постоянном токе, не позволяющими разграничить вклад внутримолекулярных электронных переносов (степень π -делокализации в цепи сопряжения) и межмолекулярных переходов электронов (высота межмолекулярных потенциальных барьеров) в общий процесс токопереноса, мы не смогли тогда сделать выбор между двумя указанными причинами аномального поведения некоторых наших объектов. В то же время, исследуя электронные свойства полимеров только методом ЭПР [5], характеризующим степень делокализации π -электронов в цепи сопряжения внутри макромолекулы, нельзя судить о наличии или отсутствии межмолекулярных барьеров. Задача описания целостного процесса токопереноса в изученных системах решалась в настоящей работе.

На примере полимеров с непрерывной цепью сопряжения – безметаллических олиго- и полифталоцианинов (**ОФЦ** и **ПФЦ**), а также полимеров, в которых цепь сопряжения нарушена за счет внедрения между азапорфиновыми макроциклическими цепочками с насыщенными связями, сопоставлены электрические и магнитные характеристики объектов с такими структурными параметрами макромолекулы, как размеры макромолекулы, длина непрерывной цепи сопряжения, содержание свободных периферийных групп CN. На основании полученных результатов установлена природа наблюдаемых изменений электропроводности и сделан вывод о характере электронных взаимодействий для каждой серии объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и анализа объектов

Объектами исследования служили безметаллические полимеры двух типов: полимеры с непрерывной цепью сопряжения (**ОФЦ** и **ПФЦ**) и полимеры, макромолекула которых состоит из азапорфиновых макроциклов, разделенных цепочкой из насыщенных связей – сополимеры тетранитрила пиromеллитовой кислоты (**ТНПК**) с мочевиной. Для сравнения некоторых характеристик использовали также безметаллический фталоцианин (**ФЦ**) фирмы “Acros”.

Исследуемые в работе олиго- и полифталоцианины получали реакцией полициклотетрамеризации ТНПК двумя методами. По первому методу

реакцию проводили в массе мономера в ампулах, предварительно откаченных до 10^{-3} мм рт. ст., при 275–350°C в присутствии 3 или 5 мол. % мочевины или воды как инициатора полимеризации 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, тетраметилмочевину. Температуру реакции варьировали от 140 до 210°C. Продолжительность реакции 5–30 ч.

Во всех случаях в отличие от обычно используемых 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**). Иногда проводили дополнительную очистку **ОФЦ-1** путем переосаждения выделенной из ацетона фракции из ДМФА в CCl_4 (**ОФЦ-1Д**).

Подробности выделения этих фракций описаны в работах [2, 3] и приведены на схеме.

Предполагаемая структура макромолекулы **ОФЦ** и **ПФЦ** и природа периферийных групп обсуждены в работах [3, 6].

Для выяснения влияния ММ на электрические свойства продуктов проводили ступенчатую обработку **ОФЦ-2** кипящим ДМФА в течение 7, 20, 30, 170 и 240 ч, а затем каждую фракцию обычным способом высаждали в CCl_4 .

Сополимеры получали при совместной полимеризации ТНПК с мочевиной в растворе нитробензола при 150°C в течение 10 ч при соотношении сомономеров от 1 : 1 до 1 : 4 и 1 : 8. Выделение продуктов проводили так же, как и в случае гомополимеризации ТНПК.

Все полученные соединения были идентифицированы с помощью ИК- и электронных спектров [2, 3].

Характеристическую вязкость η полимеров измеряли в концентрированной H_2SO_4 с помощью вискозиметра Уббелоде при 25.3°C.

Количество свободных периферийных групп CN оценивали по коэффициенту интегральной интенсивности A_{CN} полосы 2230 cm^{-1} в ИК-спектрах.

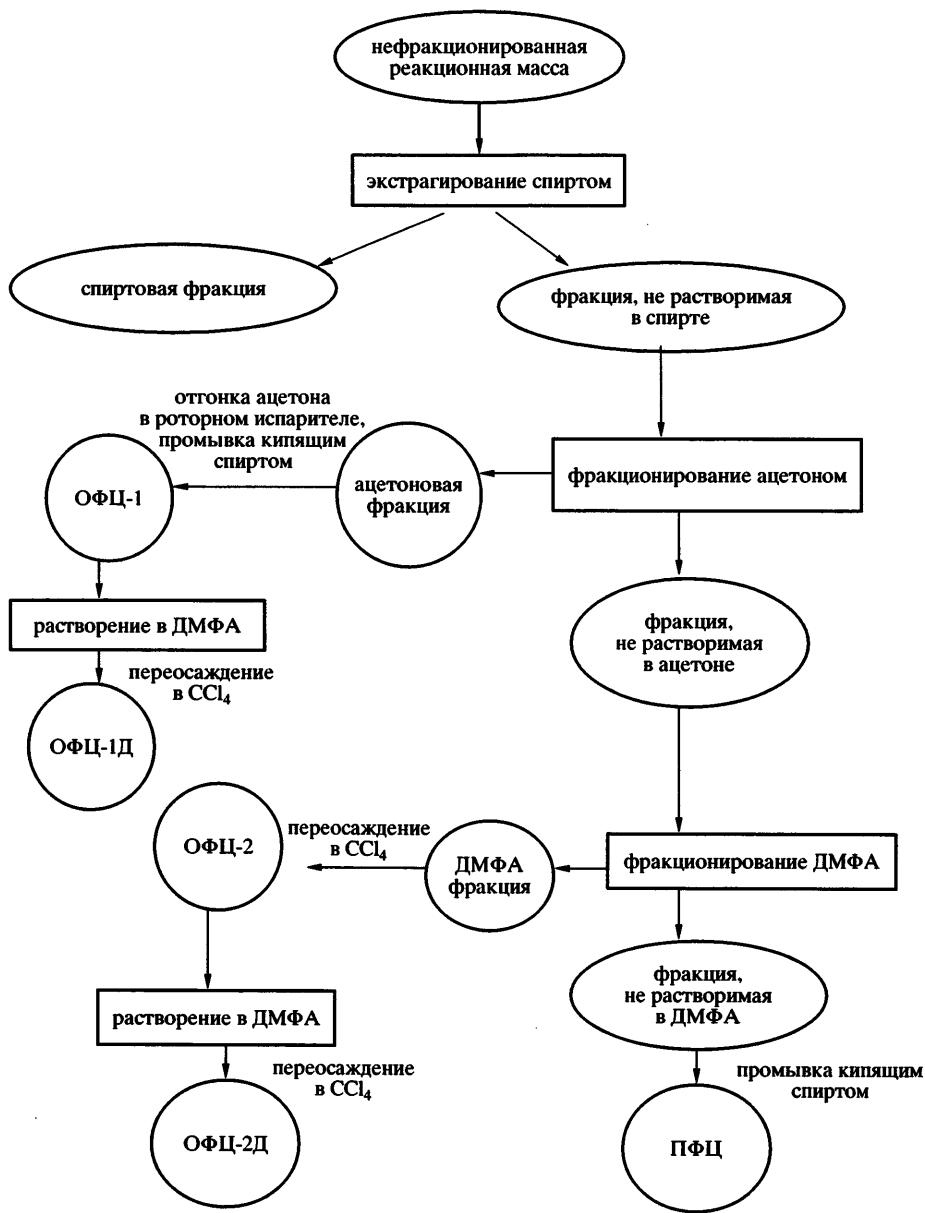


Схема.

ММ олигомеров измеряли на осмометре фирмы "Клауэг" в ДМФА при 95.5°C с использованием в качестве стандарта ПЭГ 1000.

Характеристики некоторых соединений приведены в табл. 1.

Методика измерения электропроводности

Электропроводность измеряли на постоянном токе с использованием стандартных мегомметров – тераомметров 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 аквадага). Измерения проводили по методике, позволяющей получить термовакуумные кривые электропроводности [7]. Разброс вычисляемых значений удельной электропроводности (См/см) не превышал одного порядка величины σ. Метод термовакуумных кривых электропроводности дает возможность выявить собственные электрические характеристики объектов. Как показывают теоретические исследо-

Таблица 1. Характеристики некоторых исследуемых соединений

Образец	Соединение	η , мл/г	M	$A_{\text{СН}}$, отн. ед.	σ_{200} , См/см	ΔH , Э	Условия получения*
1	ФЦ		514	0	1.6×10^{-9}	6.5	
2	ОФЦ-2**	6.5		3.7	3.2×10^{-5}	2.0	5–10–330
3	ПФЦ**	8.6		1.6	6.3×10^{-4}	1.7	5–10–330
4	ОФЦ-2	7.5		3.6	8.3×10^{-6}	3.54	5–10–330
5	ПФЦ	8.6		1.6	1.3×10^{-4}	1.73	5–10–330
6	ОФЦ-1Д		1350	2.3	3.2×10^{-7}	3.09	5–7–305
7	ПФЦ	7		1.3	7.9×10^{-6}		5–7–305
8	ОФЦ-1Д			2.1	6.3×10^{-5}	2.82	5–10–305
9	ОФЦ-1	6.2	750	2.9	2.5×10^{-4}	2.5	5–7–280
10	ОФЦ-2		1300	2.6	2×10^{-4}	2.2	5–7–280
11	ПФЦ	8.5		1.6	7.9×10^{-7}	1.7	5–7–280
12	ОФЦ-2			4.2	1.6×10^{-4}	3.01	3–9–290
13	ПФЦ			1.7	1.3×10^{-6}	2.03	3–9–290
14	Сополимер-1		660	0.96	1×10^{-7}	3.07	1/4–10–150
15	Сополимер-2		1100	1.02	6.3×10^{-11}	4.73	1/8–10–150

* Первая цифра – количество инициатора (мочевины) (мол. %), вторая – продолжительность реакции (ч), третья – температура реакции (°С); для сополимеров 1 и 2 первые две цифры – соотношение введенных в реакцию сомономеров ТНПК : мочевина.

** Образцы получены из коммерческого мономера фирмы "Acros".

вания (см. ссылки в работе [7]), эти характеристики содержатся в величинах электропроводности, измеряемых на постоянном токе для дисперсных объектов, однако зачастую они вуалируются межгранулярными контактными сопротивлениями. Использованный в этой работе метод минимизирует вклад контактных сопротивлений в электрические характеристики объекта, поскольку он характеризует объект не по какому-то одному значению σ , а по термовакуумной кривой, выявляющей индивидуальную зависимость σ каждого вещества от температуры прогревания в вакууме в достаточно широком температурном диапазоне.

Для характеристики объектов и сопоставления их электрических свойств в настоящей работе на графиках приводятся значения, полученные при 200°С. Термообработка при такой температуре обеспечивает десорбцию основной массы примесных адсорбентов, но еще не вызывает термодеструкции синтезированных молекул.

Методика измерений сигналов ЭПР

Спектры ЭПР записывали на спектрометре X-диапазона "Varian E-4". Спектр ЭПР во всех случаях представлял собой одиночную линию с $g \approx 2.00$. Ширину ΔH и амплитуду A резонансных линий определяли по методу "peak-to-peak". Так как форма линии ЭПР близка к лоренцовой, для оценки интенсивности сигнала использовали формулу $I = A\Delta H^2$. В процессе экспериментов образец медленно (~1 град/мин) нагревали, после стабилизации температуры спектры ЭПР записывали с интервалом 5–10 мин. Если заметного изменения сигнала не происходило, образец нагревали до более высокой температуры. Если же сигнал ЭПР начал зависеть от времени, температуру стабилизировали и проводили измерения спектров через 5–10 мин до тех пор, пока ΔH и A не переставали меняться. Затем образец вновь нагревали, и описанная процедура повторялась. Погрешность измерения величин ΔH , характеризующих степень π -сопряжения в макромолекуле,

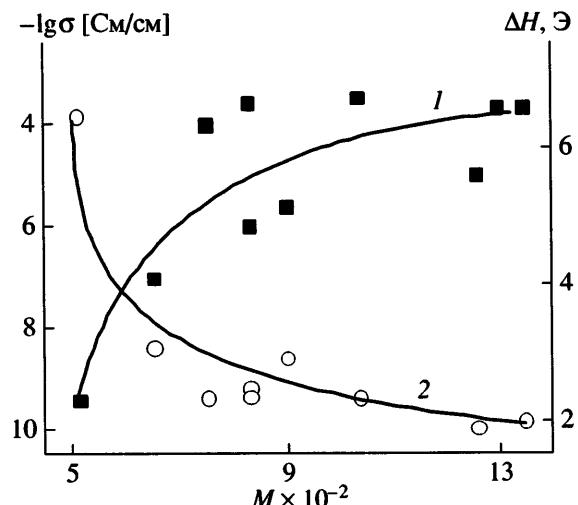


Рис. 1. Влияние молекулярной массы M на электропроводность (1) и ширину сигнала ЭПР (2) для ряда образцов ОФЦ, полученных в разных условиях.

составляла ± 0.1 Э. Подробно методика измерения спектров ЭПР в безметаллических олиго- и полифталоцианинах описана в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных данных показывает, что между величинами электропроводности, ширины сигнала ЭПР и значением ММ существуют достаточно хорошо выраженные корреляции.

На рис. 1 представлены данные по электропроводности и ширине сигнала ЭПР для ОФЦ-1, ОФЦ-1Д и ОФЦ-2, полученных в разных условиях, в сопоставлении с данными для ФЦ, молекула которого наиболее близка по структуре к одномерному звену ПФЦ (точки, соответствующие $M = 514$). Из рисунка следует, что с ростом ММ в целом увеличивается проводимость (кривая 1) и сужается сигнал ЭПР (кривая 2). Такая закономерность соответствует сделанному ранее [4, 5] заключению о том, что с повышением ММ возрастает протяженность сопряжения в макромолекуле, и в результате этого облегчаются как внутримолекулярные, так и межмолекулярные электронные переносы.

Обратим внимание на то, что проявление описанных выше зависимостей электрических свойств от внутреннего строения макромолекул возможно только в том случае, если процесс электропроводности в массе вещества не лимити-

руется межмолекулярными барьерами [1, 7]. Следовательно, в большинстве изученных полимеров межмолекулярные контакты достаточно многочисленны и эффективны для обеспечения токопереноса (хотя весьма широкий разброс данных, наблюдаемый для кривой 1 на рис. 1, может быть в значительной мере обусловлен как раз тем, что межмолекулярные барьеры в какой-то степени все-таки возникают и вуалируют общую закономерность).

Как ранее было показано на примере большого числа полимеров, например полиенов, полизоофениленов, полиациенафтиленов и т.д. (работа [1] и ссылки в ней), природа концевых групп существенно влияет на проводимость. Некоторые группы (например, CN, NH₂) способствуют токопереносу в объеме твердого тела, тогда как другие (например, COOH), наоборот, затрудняют контакты и процесс токопереноса.

Это приобретает особое значение в случае рассматриваемых полимеров, в которых свободные периферийные группы находятся не только на концах макромолекулы, но и обрамляют ее. Изучение структуры соединений показало, что при полициклотетрамеризации ТНПК не все нитрильные группы участвуют в реакции, часть из них остается на периферии образующихся макромолекул, косвенно отражая их размеры. При последующей обработке кипящими органическими растворителями может происходить незначительное омыление продуктов с переходом некоторой части свободных групп CN в амидные, имидные, карбоксильные группы [3]. Содержание таких групп в исследуемых соединениях незначительно и связано исключительно с выбранными условиями обработки. Поэтому в настоящей работе учитывается влияние только свободных групп CN.

Рассмотрим детально роль периферийных нитрильных групп в осуществлении межмолекулярных контактов.

На рис. 2 показано изменение содержания групп CN в зависимости от усредненного числа азапорфиновых звеньев в цепи макромолекулы n . Это число рассчитано из экспериментальных данных, полученных при определении молекулярной массы ОФЦ. В случае нерастворимых ПФЦ проведенное сравнение величин вязкости η для ОФЦ и ПФЦ показало, что макромолекула полимера

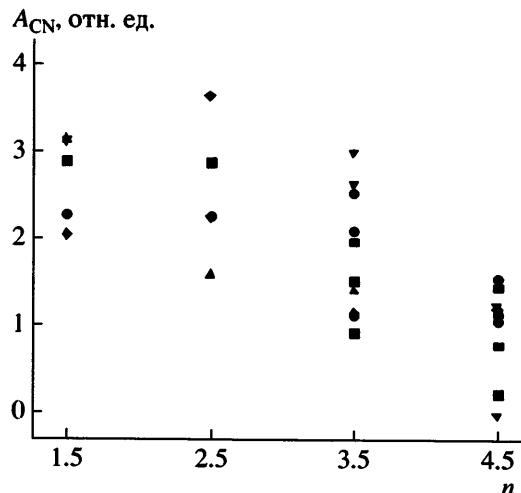


Рис. 2. Изменение коэффициента интегральной интенсивности полосы 2230 см^{-1} A_{CN} свободных периферийных групп CN в ряду ОФЦ-1–ОФЦ-1Д–ОФЦ-2–ПФЦ для образцов, полученных в разных условиях (разные точки).

содержит более четырех звеньев, поэтому принято условное число звеньев, равное 4.5. На рисунке видно, что независимо от способа получения наблюдается значительное снижение величины A_{CN} (характеризующей концентрацию групп CN) при переходе от ОФЦ-1 и ОФЦ-2 к ПФЦ.

Можно считать, что именно контакты между периферийными группами CN разных молекул оказывают определяющее влияние на характер межмолекулярных электронных переносов, т.е. на высоту межмолекулярных барьеров. Тогда следует ожидать корреляции между электропроводностью и концентрацией групп CN в макромолекуле. Но чтобы такая корреляция возникла, концентрация групп CN должна быть ни слишком высокой (чтобы именно она, а не степень делокализации π -электронов в цепи сопряжения макромолекулы лимитировала токоперенос в системе), ни слишком низкой (чтобы электропроводность из полупроводникового диапазона не упала до трудно измеримых значений, характерных для изоляторов – порядка $10^{-12} \text{ См}/\text{см}$ и ниже).

Представленная на рис. 3 зависимость электропроводности от величины A_{CN} , т.е. от количества свободных групп CN (кривая 1) для серии образцов ОФЦ-2 подтверждает влияние этих групп на процесс токопереноса: электропроводность исследуемых соединений в целом возрастает с увеличением A_{CN} . В то же время для ширины сиг-

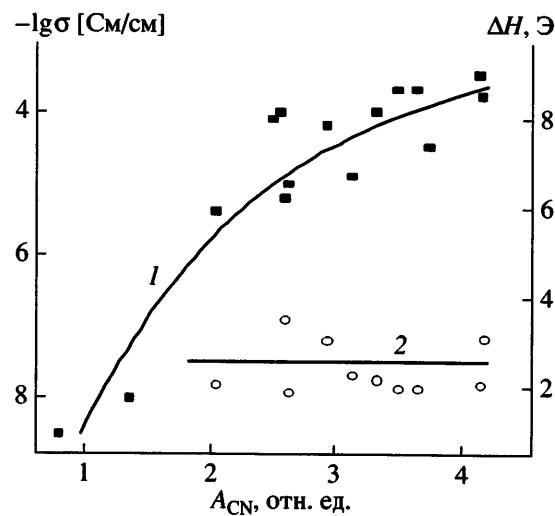


Рис. 3. Влияние количества свободных периферийных групп CN на электропроводность (1) и ширину сигнала ЭПР (2) для ряда образцов ОФЦ-2, полученных в разных условиях.

нала ЭПР (кривая 2), которая, как известно, определяется длиной непрерывного сопряжения внутри макромолекулы и не зависит от межмолекулярных контактов, такой корреляции, как и следовало ожидать, нет.

Рассмотрим более детально конкретные примеры взаимосвязанных изменений электрических и магнитных свойств в зависимости от раз-

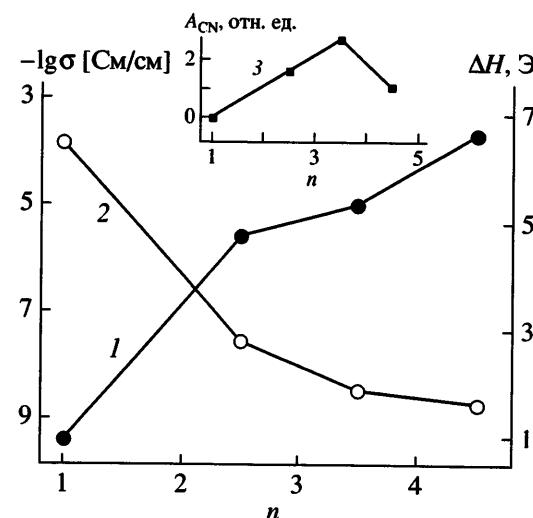


Рис. 4. Влияние размеров макромолекулы на электропроводность (1), ширину сигнала ЭПР (2) и количество групп CN (3) для серии образцов, полученных при полициклотетрамеризации ТНПК при 305°C в течение 10 ч.

Таблица 2. Влияние ММ макромолекул на физико-химические характеристики ОФЦ-2

M	σ_{200} , См/см	ΔH , Э	A_{CN} , отн. ед.	Условия синтеза*	Время фракционирования, ч
1350	2×10^{-4}	2.01	3.7	5–7–305	30
900	4×10^{-6}	2.93	1.5	5–7–305	238
1260	1×10^{-5}	1.91	2.6	5–10–305	7
830	1×10^{-6}	2.37	2.7	5–10–305	168

* Первая цифра – количество инициатора (мочевины) (мол. %), вторая – продолжительность реакции (ч), третья – температура реакции (°C).

меров макромолекулы и содержания в ней свободных периферийных групп CN.

Для большинства серий изученных образцов наблюдается согласованность изменений электропроводности и ширины сигнала ЭПР с изменением размеров молекул. Из табл. 1 следует, что молекулярная масса у ОФЦ-2, как правило, больше, чем у ОФЦ-1, а характеристическая вязкость у ПФЦ выше, чем у ОФЦ-2. Это свидетельствует о более высоком значении молекулярной массы ПФЦ по сравнению с ОФЦ-2 (образцы 2–5).

На рис. 4 приведены данные для серии образцов, полученных при полициклотетрамеризации ТНПК при 305°C в течение 10 ч. Видно, что переход от ОФЦ-1 и ОФЦ-2 к ПФЦ, сопровождаю-

щийся увеличением размеров молекул, приводит к росту проводимости (кривая 1). Ранее было показано [5], и кривая 2 это еще раз подтверждает, что в рассматриваемом ряду уменьшается ширина сигнала ЭПР. Иными словами, в ряду ОФЦ-1–ОФЦ-2–ПФЦ имеет место увеличение непрерывной цепи сопряжения, и как следствие – рост проводимости. При этом уменьшение концентрации групп CN для нерастворимой фракции (правая часть кривой 3) не ведет к падению электропроводности (правая часть кривой 1), т.е. концентрация групп CN остается достаточно высокой, чтобы межмолекулярные барьеры не нарушили токоперенос в массе продукта.

Аналогичные результаты получены и для других серий образцов. Как было показано в работе [4], с увеличением времени полициклотетрамеризации ТНПК растет цепь сопряжения в получаемых ОФЦ и ПФЦ, что отражается на электрических и магнитных свойствах. Например, для ОФЦ-1Д (образцы 6 и 8 в табл. 1) увеличение времени синтеза с 7 до 10 ч приводит к возрастанию проводимости с 3.2×10^{-7} до 6.3×10^{-5} См/см и уменьшению ширине сигнала ЭПР с 3.09 до 2.82 Э соответственно.

В тех случаях, когда происходит уменьшение ММ (например, вследствие деградации структуры), также наблюдается согласованное изменение электрических и магнитных свойств. В табл. 2 представлены данные изучения влияния времени фракционирования для двух пар образцов ОФЦ-2. Видно, что с увеличением времени фракционирования заметно уменьшается молекулярная масса ОФЦ, а значит, и длина цепи сопряжения, что подтверждается существенным уширением сигнала ЭПР и падением проводимости. При этом количество свободных периферийных групп CN

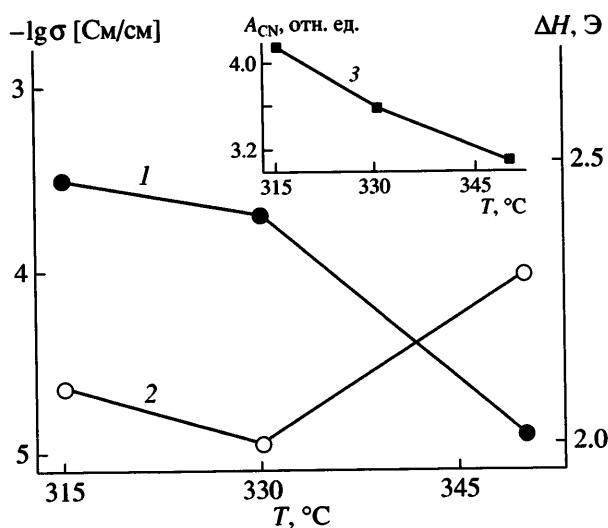


Рис. 5. Влияние температуры синтеза на электропроводность (1), ширину линии ЭПР (2) и количество свободных групп CN (3) для образцов ОФЦ-2, синтезированных в массе ТНПК в течение 10 ч в присутствии 5 мол. % мочевины.

не влияет на проводимость, т.е. не лимитирует процесс токопереноса.

Другим примером согласованного изменения электрических и магнитных характеристик при деградации структуры служит серия образцов ОФЦ-2, полученных при разной температуре (рис. 5). Увеличение температуры синтеза от 330 до 350°C сопровождается частичной деструкцией макромолекулы, о чем свидетельствует уширение сигнала ЭПР (кривая 2). В этой серии наблюдается уменьшение как проводимости, так и A_{CN} (правые ветви кривых 1 и 3), т.е. концентрация групп CN не очень велика и начинает лимитировать токоперенос в системе. Таким образом, в данной серии выявлен редкий случай, когда падение электропроводности может быть обусловлено как нарушением цепи сопряжения в макромолекуле, так и возникновением межмолекулярных потенциальных барьеров.

В табл. 1 приведены данные для нескольких серий образцов, где наблюдается аномальное изменение электропроводности в зависимости от ММ. В серии образцов 9–11 при переходе от ОФЦ-1 к ПФЦ повышается ММ, что сопровождается сужением сигнала ЭПР, т.е. происходит ожидаемое возрастание протяженности цепи сопряжения в макромолекуле. Обнаруживаемое при этом неожиданное падение электропроводности для ПФЦ (почти на 3 порядка) в данном случае обусловлено возникновением межмолекулярных потенциальных барьеров, поскольку величина A_{CN} , характеризующая концентрацию периферийных групп CN, при переходе от ОФЦ-2 к ПФЦ существенно снижается, что, естественно, затрудняет межмолекулярные контакты и перенос электронов между макромолекулами. То же характерно для образцов 12 и 13.

В серии сополимеров (образцы 14 и 15) увеличение избытка мочевины приводит к возрастанию ММ за счет внедрения фрагментов мочевины в структуру макромолекулы, но это внедрение осуществляется таким образом, что значительно нарушает непрерывное π-сопряжение внутри макромолекулы. На это указывает заметное уширение сигнала ЭПР. В данном случае, как и в двух предыдущих, повышение ММ приводит к аномальному уменьшению электропроводности (на ~3.5 порядка), однако причина аномалии другая. Поскольку концентрация периферийных

групп CN с ростом ММ не только не падает, но даже несколько увеличивается, молекулярные барьеры не могут затруднять токоперенос в системе. Следовательно, падение электропроводности здесь обусловлено нарушением π-сопряжения в макромолекуле. Подтверждением этому служит тот факт, что для ОФЦ и ПФЦ, полученных в тех же условиях, но с малым содержанием мочевины, а значит, обладающих непрерывной цепью сопряжения, аномалии не наблюдается: величины σ равны 8×10^{-5} и 5×10^{-3} См/см соответственно.

Таким образом, в настоящей работе представлена методика исследования полупроводниковых полимеров, основанная, с одной стороны, на разработанном одним из нас методе получения полимеров с азапорфиновыми макроциклами, а с другой – на детальном сопоставлении электрических и магнитных свойств объектов с ММ макромолекул и содержанием периферийных групп CN. Методика позволяет сделать однозначный выбор одной из двух возможных причин наблюдаемого в ряде случаев аномального падения электропроводности с повышением ММ – нарушение цепи непрерывного сопряжения в макромолекуле или возникновение межмолекулярных барьеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. С. 460, 626.
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. Дулов А.А., Абрамова Л.А., Промыслова В. В., Шерле А. И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1822.
5. Koksharov Yu.A., Sherle A.I. // Synth. Met. 2005. V. 149. № 1. P. 19.
6. Дулов А.А., Шерле А.И., Абрамова Л.А., Эпштейн В.Р., Шашкин Д.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 380.
7. Дулов А.А., Абрамова Л.А., Баранов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 271.

Electric and Magnetic Characteristics of Metal-Free Polymers Containing Azaporphine Macrocycles

A. A. Dulov, Yu. A. Koksharov,^a L. A. Abramova,^b and A. I. Sherle^c

^a Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

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

^c Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: ais@polymer.chph.ras.ru

Abstract—The electric and magnetic characteristics of metal-free polymers with azaporphine macrocycles in varying regular series were compared with the structural parameters of macromolecules, such as the macromolecule size, the length of conjugation regions, and the concentration of free peripheral CN groups. It was found that the array of the test polymers in general exhibits an average statistical tendency characteristic of organic semiconductors: as the molecular mass and macromolecules and, correspondingly, the conjugation chain length increase, the conductivity increases and the ESR signal narrows. For the revealed case of an abnormal drop in conductivity with an increase in the molecular mass, unequivocal evidence was obtained as to which of two possible factors responsible for the abnormality (breaking the continuous π -conjugation chain in the macromolecule or the emergence of intermolecular barriers) takes place in each particular series of such polymers.