

УДК 541.64

## СТРУКТУРА І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІ-ОРТО-АНИДИНУ, ЛЕГОВАНОГО ФЕРУМ (III) ХЛОРИДОМ

Ю. Горбенко, О. Аксіментьєва

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна  
e-mail: y\_bilka@ukr.net*

Вивчено вплив легування полі-*o*-анідину ферум (III) хлоридом на структуру, оптичні й електричні властивості полімеру. З'ясовано, що наявність легувальної домішки зумовлює зміну структури полімеру, підсилення оптичного поглинання та збереження напівпровідникового характеру електропровідності.

*Ключові слова:* полі-*o*-анідин, ферум (III) хлорид, структура, оптичні спектри, електропровідність.

Одним з найцікавіших представників класу спряжених провідних поліаміноаренів є полі-*орто*-анідин (ПоА), який має досить високу електропровідність, виявляє цікаві й стабільні електрохімічні та електрохромні характеристики, що робить його привабливим для використання в органічних дисплеях і сенсорах [1–3].

Завдяки наявності електронодонорного метоксильного замісника ( $-\text{OCH}_3$ ) бензольного кільця в *орто*-положенні щодо аміногрупи цей полімер, на відміну від поліаніліну, помітно розчиняється в кислотах і органічних розчинниках – хлороформі, ацетонітрилі, ДМФА тощо, що дає змогу отримувати ультратонкі плівки ПоА на різних поверхнях [2, 3]. Водночас фізико-хімічні властивості ПоА, легovanого сполуками перехідних металів, на відміну від його аналога – поліаніліну [4, 5], вивчені мало.

Ми вивчили вплив легування ферум (III) хлоридом на структуру, оптичні спектри і параметри електропровідності поліортоанідину.

Для отримання зразків ПоА використано метод хімічного синтезу під дією окисників – ферум (III) хлориду і персульфату амонію (ПДСА). Для перебігу реакції готували 0,2 М розчин свіжоперегнаного *o*-анідину (Aldrich Co) і 0,2 М розчин ферум (III) хлориду чи персульфату амонію, як розчинник використовували 1 М HCl. Ємність з розчином *o*-анідину поміщали на магнітну мішалку і за інтенсивного перемішування протягом 2 год невеликими порціями доливали по краплях еквімолярну кількість розчину окисника. Температуру реакційної суміші підтримували на рівні 0–5 °C. Реакція супроводжувалась зміною кольору реакційної суміші та утворенням темного дрібнокристалічного осаду. Після закінчення процесу полімеризації реакційну суміш залишали на добу в реакторі для повнішого осадження продукту полімеризації. Полімер з реакційної суміші виділяли фільтрацією. Осад полімеру на фільтрі багаторазово промивали дистильованою водою і ацетоном, після чого сушили в умовах динамічного вакууму за температури 50–55 °C протягом 4 год. Зразки полімерів розтирали в фарфоровій ступці, щоб

отримати дисперсний порошок. Для ідентифікації (підтвердження) молекулярної структури полімерів використовували метод ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є (ІЧ-ПФ) із застосуванням спектрометра "Avatar 320", вимірювання проводили на зразках, запресованих у таблетки з КВг. Спектр ПоА в діапазоні  $2\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  показано на рис. 1.

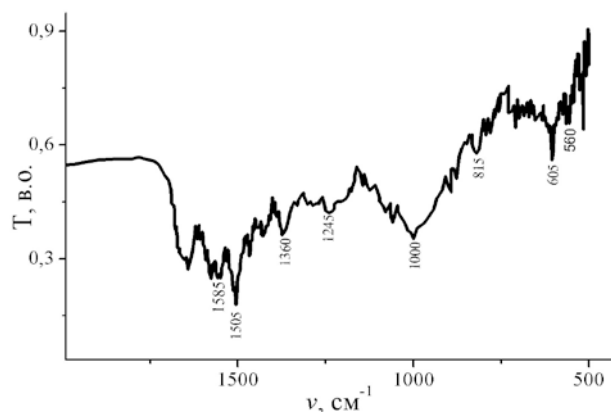


Рис. 1. ІЧ-ПФ спектр полі-орто-анідину в інтервалі  $\nu = 2\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$

Згідно з даними ІЧ спектроскопії для синтезованих полімерів спостерігають смуги поглинання при  $3\,350$  (N–H),  $3\,000$  (C–H),  $1\,571$  (C=C зв'язок у хіноїдному кільці),  $1\,580$  (C=N),  $1\,505$ ,  $1\,360$ ,  $1\,100$ ,  $824$ ,  $744$  (C–C зв'язок у бензохіноїдному кільці),  $1\,000\text{ см}^{-1}$  (C–O). Отже, молекулярна структура елементарної ланки відповідає емеральдиновій солі [1, 4, 5].

За результатами рентгенівських досліджень структури одержаних полімерів (автоматичний дифрактометр STOE STADI, Cu  $K\alpha_1$ -випромінювання) дифрактограма зразка ПоА, отриманого за наявності ПДСА як окисника, містить аморфне гало і декілька слабких, невиразних максимумів при  $2\theta = 5,6$  та  $24,5^\circ$  (рис. 2, а), що свідчить про утворення практично аморфної фази. Для легovanого ферум (III) хлоридом зразка простежується підсилення інтенсивності піків та поява широкого аморфного гало в інтервалі кутів  $2\theta = 18\text{--}40^\circ$  (див. рис. 2, б). Середній розмір доменів когерентного розсіювання (у наближенні середній лінійний розмір частинок зерен фази – кристалітів), визначений за цим аморфним гало згідно з [6, 7], становить  $5,79\text{ \AA}$ . Ці розміри відповідають двом елементарним ланкам у полімерному ланцюзі, які зберігають лінійну (копланарну) орієнтацію. На підставі того, що на дифрактограмах легovanого ПоА (див. рис. 2, б) немає дифракційних максимумів, характерних для ферум (III) хлориду [5], водночас зафіксована суттєва зміна рентгенодифракційного спектра порівняно з нелегованим ПоА (див. рис. 2, а), можна припустити можливість формування гібридної структури ПоА-FeCl<sub>3</sub>.

Оптичні спектри поліанідину отримано на спектрофотометрі СФ-46 на плівкових зразках товщиною  $540\text{ нм}$ , нанесених на SnO<sub>2</sub> електрод методом електрохімічної полімеризації з  $0,1\text{ М}$  розчину *o*-анідину в  $1\text{ М}$  HCl за густини струму  $i = 0,1\text{ мА/см}^2$ , часу електролізу  $10\text{ хв}$  і додатково легovanних  $0,1\text{ М}$  розчином ферум (III) хлориду в  $1\text{ М}$  HCl протягом  $60\text{ хв}$ . Отримані спектри є типовими для поліаміноаренів, що містять як сильно локалізовані, так і делокалізовані полярони [4].

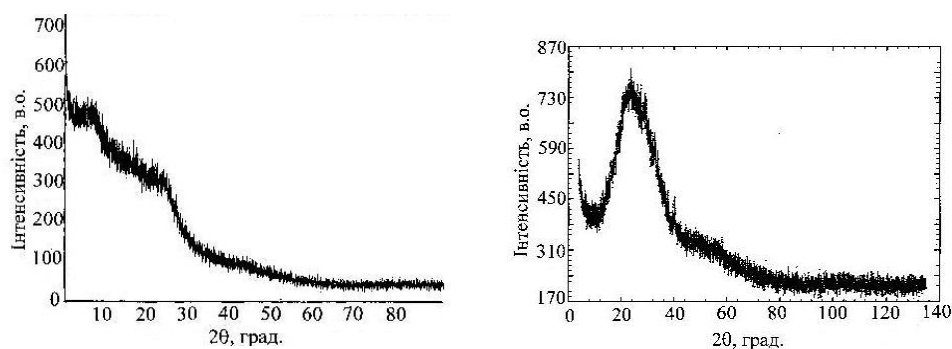


Рис. 2. X-променеві порошкові дифрактограми полі-*o*-анізідину, отриманого хімічним синтезом за наявності ПДСА (а) та ферум (III) хлориду (б)

Як показано на рис. 3, незалежно від типу легування оптичний спектр ПоА складається з двох основних смуг – у ділянці 400–440 нм ( $\pi$ - $\pi^*$ -перехід у забороненій зоні) та широкої смуги з максимумом при  $\lambda = 780$  нм, яка простягається у ближню інфрачервону ділянку до  $\lambda > 900$  нм. Піки при 400–440 нм можна приписати переходу з локалізованого поляронного рівня  $\pi\pi^*$ -орбіталі на локалізований полярон [4]. Розширення смуги поглинання в ближній ІЧ-ділянці спектра свідчить про більшу довжину делокалізації електронів для поліанізідину, легуваного  $\text{FeCl}_3$ , порівняно з кислотно-легованим ПоА.



Рис. 3. Оптичні спектри поглинання плівкових зразків поліанізідину, легуваного  $\text{HCl}$  (1) і поліанізідину, легуваного  $\text{FeCl}_3$  (2), нанесених на  $\text{SnO}_2$  електрод методом електрополімеризації (пояснення в тексті)

Як типовий органічний напівпровідник, полі-*o*-анізидин, легований  $\text{FeCl}_3$ , виявляє значення питомої провідності за кімнатної температури на рівні  $\sigma_0 = (4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$  См/м та зменшення питомого опору з підвищенням температури, що добре описують активаційним рівнянням [8]. Лінійний характер залежності  $\lg(R/R_0) - 1/T$  (рис. 4) в інтервалі температур  $T = 294\text{--}404$  К дає змогу розрахувати значення енергії активації провідності ( $E$ ).

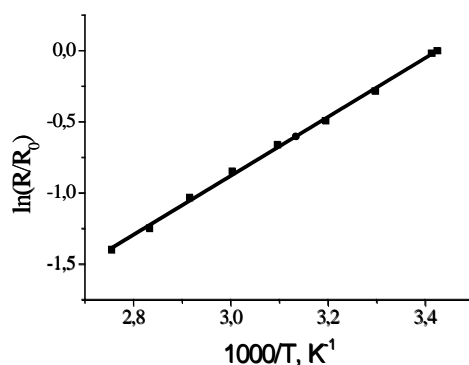


Рис. 4. Температурна залежність питомого опору хімічно синтезованого поліанізидину, легованого ферум (III) хлоридом

Згідно з виконаними розрахунками, для ПоА, легованого ферум (III) хлоридом, значення енергії активації провідності  $E = 0,35 \pm 0,01$  еВ, тобто порівняно з кислотно-легованим полі-*o*-анізидином ( $E = 0,32 \pm 0,01$  еВ) суттєво не змінюється, що може свідчити про збереження механізму електропровідності.

На підставі даних структурних, оптичних та електричних вимірювань можна зробити висновок, що легування полі-*орто*-анізидину ферум (III) хлоридом спричиняє зміну як кристалічної, так і електронної структури полімеру, зберігаючи напівпровідниковий характер провідності.

Автори висловлюють вдячність канд. хім. наук П.Ю. Демченко за допомогу в проведенні досліджень у міжфакультетській лабораторії структурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка.

1. *Macinnes D., Funt B.L.* Poly-*o*-methoxyaniline: A new soluble conducting polymer // *Synth.Metals*. 1988. Vol. 25. P. 235–242.
2. *Konopelnik O.I., Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya.* Electrochromic transitions in polyaminoarene films electrochemically obtained on the transparent electrodes // *Materials Science*. 2002. Vol. 20 (4). P. 49–59.
3. *Fonseca L.H.M., Rinaldi A.W., Rubira A.F. et al.* Structural, magnetic, and electrochemical properties of poly(*o*-anisidine)/maghemite thin films // *Materials Chemistry and Physics*. June 2006. Vol. 97. Is. 2–3, 10. P. 252–255.
4. *Genoud F., Kulszewicz-Bajer I., Bedel A. et al.* Acid Doped Polyaniline. Part II: Spectroscopic Studies of Emeraldine Base and Emeraldine Hydrochloride Complexation with  $\text{FeCl}_3$  // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12 (3). P. 744–749.

5. Gosk J.B., Kulszewicz-Bajer I., Twardowski A. Magnetic properties of polyaniline doped with  $\text{FeCl}_3$  // *Synthetic Metals*. 2006. Vol. 156. Is. 11–13. P. 773–778.
6. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis // *Mater. Sci. Forum*. 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
7. Keijser Th.H., Langford J.I., Mittemeijer E.J., Vogels A.B.P. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening // *J. Appl. Cryst.* 1982. Vol. 15. P. 308–314.
8. Bisquertz J., Garcia-Belmontez G. Interpretation of AC Conductivity of Lightly Doped Conducting Polymers in Terms of Hopping Conduction // *Rus. J. of Electrochem.* 2004. Vol. 40. N 3. P. 396–402.

### **STRUCTURE AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF POLY-*ORTHO*-ANISIDINE DOPED WITH FERRIC (III) CHLORIDE**

**Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya, Str 6, 79005, Lviv, Ukraine  
e-mail: y\_bilka@ukr.net*

Effect of ferric (III) chloride doping on the structure, optical and electrical properties of poly-*o*-anisidine was studied. It has found that presence of doping agent causes a changing in polymer structure, enhancement of the optical absorption and preserving of semiconductor nature of conductivity.

*Key words:* poly-*o*-Anisidines, iron (III) chloride, structure, optical spectra, electrical conductivity.

### **СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-*ОРТО*-АНИЗИДИНА, ЛЕГИРОВАННОГО ФЕРРУМ (III) ХЛОРИДОМ**

**Ю. Горбенко, Е. Аксиментьева**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов, Украина,  
e-mail: y\_bilka@ukr.net*

Изучено влияние легирования феррум (III) хлоридом на структуру, оптические и электрические свойства поли-*о*-анизида. Установлено, что наличие легирующей примеси приводит к изменению структуры полимера, усилению оптического поглощения и сохранению полупроводникового характера электропроводности.

*Ключевые слова:* поли-*о*-анизидин, феррум (III) хлорид, структура, оптические спектры, электропроводность.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012