

УДК 678.745.2 + 537.311.1

А.С. КАТАШИНСЬКИЙ, К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ, В.П. ПЛАВАН, В.З. БАРСУКОВ

Київський національний університет технологій і дизайну

**ВПЛИВ БАГАТОАТОМНИХ ДОПАНТІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ПОЛІАНІЛІНУ**

*В статті параметричним квантово-хімічним методом МО ЛКАО в наближенні РМЗ виконано розрахунок рівноважних значень геометричних параметрів і розподіл електронної густини в молекулярних кластерах, що моделюють доповані аніонами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  форми поліаніліну (ПАНІ). В роботі виконано моделювання впливу природи допанта на фізико-хімічні властивості ПАНІ, насамперед - на його електропровідність. Розраховані енергії переходу між наполовину заповненими і повністю заповненими енергетичними рівнями, які корелюють зі зміною електропровідності недопованого і допованого ПАНІ одноосновними допантами.*

**Ключові слова:** поліанілін, допанти, ширина забороненої зони, електропровідність.

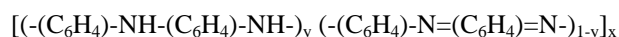
Електропровідні полімери викликають досить великий інтерес в світі завдяки їх незвичайним фізико-хімічним та електрохімічним властивостям. Незважаючи на проведені різноманітні дослідження, на сьогоднішній час не отримані однозначні пояснення навіть такої фундаментальної властивості цих матеріалів, як природа електронної провідності і вплив на неї різних допуючих іонів. Поліанілін (ПАНІ) є типовим представником електропровідних полімерів (ЕПП), який має відносно стабільні властивості. Із експерименту відомо, що висока електронна провідність ПАНІ виникає тільки при допуванні його певної форми (емеральдіна) протонами і аніонами [1, 2]. Відомо також, що при допуванні ПАНІ різними кислотами його електропровідність суттєво змінюється.

**Об'єкти та методи дослідження**

Для визначення впливу природи допанта на фізико-хімічні властивості ПАНІ (насамперед, на його електропровідність), виконувались квантово-хімічні розрахунки, які можуть дати можливість оцінити енергії переходу, що корелюють зі зміною електропровідності недопованого і допованого ПАНІ.

Моделі різних форм ПАНІ, які відрізняються ступенем окислення, наведені в роботах [1, 2].

Узагальнена формула ПАНІ має наступний вигляд [2]:



відновлена форма

окислена форма

Для квантово-хімічних розрахунків в якості базових вибрані молекулярні кластери, які складаються із п'яти бензольних кілець. Попередні розрахунки показали, що при подальшому збільшенні кількості бензольних кілець в кластерах основні розрахункові параметри змінюються не більше, ніж на 1%. Вибрані молекулярні кластери (рис. 1) моделюють геометричну і електронну будову емеральдіна (МК-1), а також солей емеральдіна, допованих аніонами  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (МК-2) і  $\text{HClO}_4$  (МК-3).

Квантово-хімічні розрахунки електронної структури і рівноважних значень параметрів геометричної будови таких молекулярних комплексів ПАНІ з допантами  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{HClO}_4$  (рис. 1) були виконані за методом МО ЛКАО за допомогою комп'ютерної програми МОРАС з наближенням РМЗ.

**Постановка завдання**

Мета дослідження – визначення впливу природи допантів на електронну провідність ПАНІ для розуміння природи процесів та одержання матеріалів з максимальною провідністю.

**Результати та їх обговорення**

Із результатів розрахунків зарядів на атомах і  $\pi$ -електронної густини в молекулі МК-1 (рис. 2), можна зробити висновок про те, що через зміщення електронної густини з атомів гідрогену на атоми вуглецю ароматичних кілець, атоми гідрогену набувають позитивного заряду, а на ароматичних кільцях ПАНІ утворюється надлишковий негативний заряд. Позитивні заряди на атомах гідрогену є невеликими і змінюються в межах 0,05–0,14 е на атом гідрогену. Електронна хмара ПАНІ складається із  $\sigma$ - і  $\pi$ -електронів. Величина  $\pi$ -зарядів на 2-х координованих атомах азоту в недопованому полімері має значення порядку одного електрона (рис. 2, а). Процес протонування супроводжується утворенням локалізованих двоцентрових N–H  $\sigma$ -зв'язків. В зв'язку з тим, що на N–H  $\sigma$ -зв'язки зміщується частина електронної густини з атомної орбіталі (АО) азоту, протоновані 3-х координовані атоми азоту втрачають понад 70 %  $\pi$ -електронної густини і стають електропозитивними. Крім того, на атомах вуглецю, які утворюють зв'язки C–N з протонованим азотом, спостерігається збільшення негативного заряду.

Отже, внаслідок протонування збільшується полярність і іонність зв'язків N–C між 3-х координованими атомами азоту і вуглецю (рис. 2).

Важливим наслідком протонування і перетворення повністю окисленої форми ПАНІ в наполовину відновлену форму є значне зменшення порядків зв'язків  $r_{\pi}(N-C)$  і трансформація подвійних N=C зв'язків в прості. Перетворення подвійного N=C зв'язку в одинарний супроводжується його видовженням і ослабленням (табл. 1), крім того зменшується бар'єр обертання ароматичних кілець відносно зв'язків C–N. В результаті збільшення іонності і дестабілізації N–C-зв'язків, полімерний ланцюг ПАНІ стає гнучким.

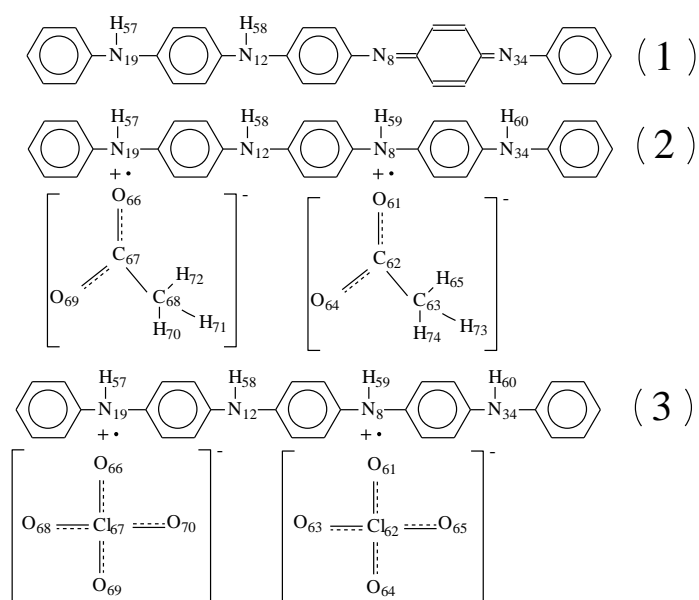


Рис 1. Моделі емеральдіна (1) – МК-1 і солей ПАНІ –  $CH_3COOH$  (2) – МК-2 та ПАНІ -  $HClO_4$  (3) – МК-3



Таблиця 1. Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв'язків p(A-B) в комплексі ПАНИ-CH<sub>3</sub>COOH в стані з відкритими оболонками

Зв'язки	Триплет			Зв'язки	Триплет		
	R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)		R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)
N <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	1,4752	0,9883	0,0542	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1,3925	1,3918	0,4376
N <sub>8</sub> -C <sub>24</sub>	1,4734	0,9763	0,0451	C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	1,3978	1,3596	0,4109
N <sub>8</sub> -H <sub>60</sub>	0,9990	0,9603	–	C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	1,4019	1,3694	0,4146
N <sub>12</sub> -C <sub>1</sub>	1,4358	1,0543	0,1124	C <sub>13</sub> -C <sub>22</sub>	1,4003	0,3662	0,4123
N <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1,4404	1,0373	0,0931	C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub>	1,3902	1,4421	0,4742
N <sub>12</sub> -H <sub>59</sub>	0,9982	0,9651	–	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	1,3943	1,3848	0,4306
N <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>	1,4758	1,2902	0,3412	O <sub>61</sub> -N <sub>8</sub>	1,8547	0,2602	–
N <sub>19</sub> -C <sub>46</sub>	1,4734	0,9719	0,0417	C <sub>62</sub> -O <sub>61</sub>	1,3822	1,2002	0,3019
N <sub>19</sub> -H <sub>57</sub>	0,9997	0,9596	–	C <sub>63</sub> -C <sub>62</sub>	1,5089	0,9166	0,0301
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3980	1,3739	0,4181	O <sub>64</sub> -C <sub>62</sub>	1,2313	1,6819	0,7262
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1,4077	1,3431	0,3885	H <sub>65</sub> -C <sub>63</sub>	1,0798	0,9784	–
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1,3919	1,4329	0,4657	O <sub>66</sub> -N <sub>19</sub>	1,8558	0,2621	–
C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	1,3966	1,4651	0,4665				

В комплексі ПАНИ-НСіО<sub>4</sub> в стані з відкритими оболонками середнє значення рівноважної відстані між атомами азоту полімеру і найближчим до полімеру атомом кисню аніон-допанта R(N-O) = 2,6905 Å, а середнє значення порядку зв'язку p(N-O) = 0,0219 (табл. 2).

Малі значення порядків зв'язків p(N-O) свідчать на незначну ковалентність зв'язку і можливу підвищену рухливість аніон-допанта СіО<sub>4</sub><sup>-</sup> відносно полімеру.

Таблиця 2. Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв'язків p(A-B) в комплексі ПАНИ-НСіО<sub>4</sub> в стані з відкритими оболонками

Зв'язки	Триплет			Зв'язки	Триплет		
	R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)		R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)
N <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	1,3580	1,4539	0,5051	C <sub>13</sub> -C <sub>22</sub>	1,3993	0,3160	0,3643
N <sub>8</sub> -C <sub>24</sub>	1,4476	0,9926	0,0499	C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub>	1,3767	0,5455	0,5751
N <sub>8</sub> -C <sub>60</sub>	1,0163	0,8958	–	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	1,4181	0,2245	0,2725
N <sub>12</sub> -C <sub>1</sub>	1,4050	1,1658	0,2222	C <sub>18</sub> -C <sub>20</sub>	1,4247	0,2246	0,2741
N <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1,4265	1,0938	0,1516	C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub>	1,3811	1,5095	0,5410
N <sub>12</sub> -H <sub>59</sub>	0,9972	0,9566	–	O <sub>61</sub> -N <sub>8</sub>	2,6454	0,0199	–
N <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>	1,3855	1,2902	0,3412	Cl <sub>62</sub> -O <sub>61</sub>	1,4639	0,6548	0,0968
N <sub>19</sub> -C <sub>46</sub>	1,4179	1,1390	0,1938	O <sub>63</sub> -Cl <sub>62</sub>	1,4614	0,7097	0,1146
N <sub>19</sub> -H <sub>57</sub>	1,0176	0,9870	–	O <sub>64</sub> -Cl <sub>62</sub>	1,4562	0,6913	0,1096
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,4135	1,2471	0,2972	O <sub>65</sub> -Cl <sub>62</sub>	1,4581	0,7047	0,1135
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1,4231	1,2280	0,2767	O <sub>66</sub> -N <sub>19</sub>	2,7037	0,0240	0,0002
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1,3764	1,5896	0,3189	Cl <sub>67</sub> -O <sub>66</sub>	1,4703	0,6360	0,0905
C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	1,3681	1,6038	0,6323	O <sub>68</sub> -Cl <sub>67</sub>	1,4596	0,7127	0,1172
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1,4365	1,1552	0,2063	O <sub>69</sub> -Cl <sub>67</sub>	1,4558	0,6935	0,1111
C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	1,6319	1,1579	0,2069	O <sub>70</sub> -Cl <sub>67</sub>	1,4582	0,7113	0,1165
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	1,4125	1,2768	0,3245				

Вище було відмічено, що в результаті допування і переходу в стан з відкритими оболонками атоми азоту полімеру втрачають частину  $\pi$ -електронної густини, внаслідок чого збільшується іонність зв'язків і зменшується вклад  $\pi$ - складової в хімічний зв'язок. Видно (рис. 2), що сумарна кількість втраченої  $\pi$ -електронної густини атомами азоту в комплексі ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> складає приблизно 50 %.

В комплексі ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> вищі наполовину заповнені молекулярні орбіталі (ВНЗМО) формуються не тільки за рахунок електронів 4-х координованих атомів азоту N<sub>8</sub> і N<sub>19</sub> полімеру, але і 3-х координованим N<sub>12</sub>, який з атомами аніон - допанта СіО<sub>4</sub><sup>-</sup> зв'язку не утворює.

Таблиця 3. Енергії вищих наполовину заповнених МО і вклади їх АО в формування ВНЗМО комплексів ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН і ПАНІ-НСіО<sub>4</sub>

Комплекс	Енергії ВНЗМО, еВ	Атомні орбіталі	Атоми азоту ПАНІ і вклади їх АО в ВНЗМО			Атоми допантів і вклади їх АО в ВНЗМО	
			N <sub>8</sub>	N <sub>12</sub>	N <sub>19</sub>	O <sub>61</sub>	O <sub>66</sub>
ПАНІ-НСіО <sub>4</sub>	-6,4793	-	N <sub>8</sub>	N <sub>12</sub>	N <sub>19</sub>	-	-
		2s	0,0010	0,0053	-	-	-
		2p	0,2068	0,1415	0,0951	-	-
	-7,3474	-	N <sub>8</sub>	N <sub>12</sub>	N <sub>19</sub>	-	-
		2s	0,0004	-	-	-	-
		2p	0,1040	-	0,2262	-	-
ПАНІ-СН <sub>3</sub> СООН	-4,6602	-	N <sub>8</sub>	N <sub>12</sub>	N <sub>19</sub>	O <sub>61</sub>	O <sub>66</sub>
		2s	0,1090	-	0,0729	0,0053	-
		2p	0,2951	-	0,4265	0,3973	-
	-4,7493	-	N <sub>8</sub>	N <sub>12</sub>	N <sub>19</sub>	O <sub>61</sub>	O <sub>66</sub>
		2s	0,0017	-	0,1102	-	0,0053
		2p	0,0044	-	0,3005	0,0063	0,4032

Участь електронів атома N<sub>12</sub> комплексу ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> в формуванні ВНЗМО пояснюється відносно сильною дестабілізацією електронної оболонки атома N<sub>12</sub> електростатичним полем двох симетрично розміщених відносно N<sub>12</sub> аніон-допантів СіО<sub>4</sub><sup>-</sup> (табл. 3). Таким чином, в комплексі ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> ВНЗМО формуються за рахунок електронів атомів азоту N<sub>8</sub>, N<sub>12</sub>, N<sub>19</sub> і електронів атомів вуглецю циклів.

Відсутність вкладу електронів атомів аніон-допанта СіО<sub>4</sub><sup>-</sup> в формування ВНЗМО пояснюється значною відстанню між атомами допанта і полімеру, а також сильним зв'язком електронів з атомним остовом СіО<sub>4</sub><sup>-</sup>. Видно (рис. 3, табл. 5), що енергії  $\Delta E$  переходу між наполовину заповненими і повністю заповненими молекулярними орбіталями (МО) в комплексах ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН, ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> значно менші, ніж в недопованому емеральдіні (ПАНІ-ОСНОВА). У відповідності до результатів [1], самовільний перехід допованої форми ПАНІ в стан з відкритими оболонками супроводжується розпаровуванням спінів ВНЗМО і утворенням двох наполовину заповнених МО з паралельними спінами. Отже, в результаті розпаровування спінів комплексу ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН, ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> набувають магнітних властивостей, тобто стають парамагнетиками.

Значне зменшення ширини забороненої зони в допованому ПАНІ та утворення в результаті розпаровування спінів двох наполовину заповнених МО є передумовами утворення електричного струму в полімері. За рахунок енергії прикладеного зовнішнього електричного поля електрони з більш глибоких МО будуть переходити на верхні наполовину заповнені рівні, в результаті чого буде виникати електричний струм. Отже, в результаті самовільного переходу відновленої форми ПАНІ в стан з

відкритими оболонками валентна зона ПАНІ перетворюється в зону провідності, а ПАНІ - в провідник електричного струму.

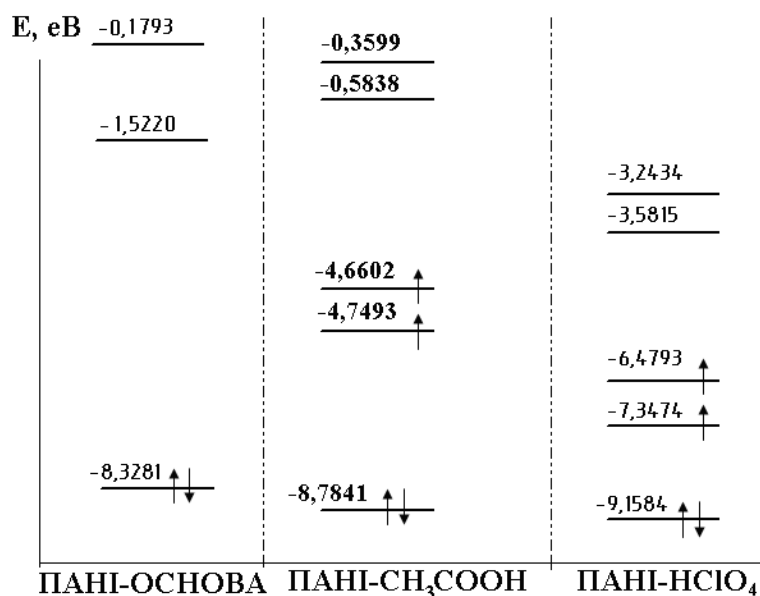


Рис. 3. Схема розміщення молекулярних енергетичних рівнів в емеральдіні (МК-1), ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН (МК-2) та ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> (МК-3)

У зв'язку з розпаровуванням спінів в допованому ПАНІ і утворенням глибоких негативних наполовину заповнених рівнів енергії, значно зростає спорідненість до електрону комплексів ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> і ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН (рис. 3, табл. 5). Крім того, в допованому ПАНІ в радикальній формі значно знижується потенціал іонізації в порівнянні з потенціалом іонізації в ПАНІ (МК-1). Зменшення потенціалу іонізації викликає посилення електрон-донорних властивостей полімеру [4]. Відомо, що повністю відновлена форма ПАНІ в триплетному стані проявляє каталітичні властивості [5]. Отже, посилення електрон-акцепторних і електрон-донорних властивостей викликає зростання каталітичної активності повністю відновленої форми ПАНІ в триплетному стані.

Спостерігається певна кореляція між експериментально визначеною провідністю і теоретично обчисленими енергіями переходу  $\Delta E$  (табл. 5).

Таким чином, на основі експериментальних і теоретичних даних можна зробити висновок, що провідність збільшується в ряді ПАНІ, ПАНІ-НСі, ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН, ПАНІ-ННО<sub>3</sub>, ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> при зменшенні ширини забороненої зони  $\Delta E$ .

Таблиця 5. Електронна провідність ( $\alpha$ ) [6, 7], енергія переходу між наполовину і повністю заповненими МО ( $\Delta E$ ) і енергія спорідненості до електрону ( $E_c$ ) в різних комплексах ПАНІ

Параметр	ПАНІ	ПАНІ-НСі	ПАНІ-СН <sub>3</sub> СООН	ПАНІ-ННО <sub>3</sub>	ПАНІ-НСіО <sub>4</sub>
$\alpha$ , См/см	0,0003	2,43	–	72	109
$\Delta E$ , eV	6,8061	4,14204 [3]	4,0348	2,9812 [8]	1,815
$E_c$ , eV	1,5220	4,1097 [3]	4,7493	6,0205 [8]	7,3434

В [4] відмічається, що «катион-радикальний стан відрізняється від початкового стану молекули дестабілізацією міжатомних зв'язків і парамагнетизмом». Наведене зауваження в повній мірі відноситься і до допованої форми ПАНІ (ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> і ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН) в триплетному стані (табл. 1, 2, рис. 2).

#### **Висновки**

Збільшення провідності в ряду ПАНІ, ПАНІ-НСі, ПАНІ-СН<sub>3</sub>СООН, ПАНІ-ННО<sub>3</sub>, ПАНІ-НСіО<sub>4</sub> свідчить про залежність провідності від кількості атомів в допанті, його хімічного складу та геометричної будови. Показано, що найбільшому значенню провідності  $\sigma(\text{ПАНІ-НСіО}_4) = 109 \text{ См/см}$  відповідає найменша енергія переходу  $\Delta E = 1,815 \text{ еВ}$ . В результаті протонування і утворення зв'язків N-аніон 4-х координований азот втрачає частину електронної густини і переходить в форму стабільного катион-радикала.

Електропровідність допованої форми ПАНІ (солі емеральдіна) в триплетному стані пояснюється тим, що за рахунок енергії прикладеного зовнішнього електричного поля електрони з більш глибоких МО будуть переходити на верхні наполовину заповнені молекулярні рівні, в результаті чого буде створюватися електричний струм.

В допованому ПАНІ в триплетному стані посилюються електрон-акцепторні і електрон-донорні властивості, що викликає збільшення каталітичної активності ПАНІ в кислотно-основних реакціях.

#### Список використаної літератури

1. Alan J. Heeger. Semiconducting and Metallic Polymer: The Fourth Generation of Polymeric Materials / Alan J. Heeger // The Journal of physical chemistry B. – 2001. – Vol. 105. – № 36. – p. 8475–8491.
2. Alan G. MacDiarmid. «Synthetic metals»: a novel role for organic polymers // Current Applied Physics. – 2001. – Vol. 1, № 4-5. – p. 269–279.
3. А.С. Каташинський. Вплив одноатомних однозарядних іонів фізико-хімічні властивості поліаніліну / А.С. Каташинський, К.В. Лихницький, В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко // Вістник Національного технічного університету «ХПІ». – 2009. – № 46. – С. 114–123.
4. Дорфман Я. А. Жидкофазный катализ (орбитальное рассмотрение) / Я. А. Дорфман. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
5. Khomenko V.G. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction / V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, № 7-8. – P. 1675–1683.
6. Catedral M. D. Effect of Dopant Ions on the Electrical Conductivity and Microstructure of Polyaniline (Emeraldine Salt) / M. D. Catedral, A. K. G. Tapia, R. V. Sarmago // Science Diliman – 2004. – Vol. 16, №2. – P. 41–46.
7. J. Stejskal. Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study / J. Stejskal, D. Hlavat, P. Holler, M. Trchov, J. Proke, I. Sapurina // Polymer International – 2004. – V. 53 – P. 394–300.
8. А.С. Каташинський. Вплив багатоатомних допантів на фізико-хімічні властивості поліаніліну / А.С. Каташинський, К.В. Лихницький, В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко // Вістник КНУТД. – 2012. – № 4. – С.74–79.

Стаття надійшла до редакції 01.04.2013

**Влияние многоатомных допантов на физико-химические свойства полианилина**

Каташинський А.С., Лихницький К.В., Плаван В.П., Барсуков В.З.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

В статье параметрическим квантово-химическим методом МО ЛКАО в приближении РМЗ произведен расчет равновесных значений геометрических параметров и распределение электронной плотности в молекулярных кластерах, которые моделируют допированные анионами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  формы полианилина. В работе осуществлено моделирование влияния природы допанта на физико-химические свойства ПАНИ, в первую очередь на его электропроводность. Рассчитаны энергии перехода между наполовину заполненными и полностью заполненными энергетическими уровнями, которые коррелируют с изменением электропроводности не допированного и допированного ПАНИ одноосновными допантами.

**Ключевые слова:** полианилин, допанты, электропроводность, запрещенная зона.

**Influence of polyatomic dopants on physical-chemistry properties of polyaniline**

A. Katashinskiy, K. Lykhnytskyi, V. Plavan, V. Barsukov

*Kiev National University of Technologies and Design*

In the paper a calculation of electronic structure for the molecular clusters of non-doped and full-doped (anions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) forms of polyaniline (PANI) was carried out with full optimization of their geometrical parameters by using semi-empiric quantum-chemical MO LCAO method in the PM3 approximation. In the paper was modeling of influence. Modeling the influence of the dopant nature on the physical and chemical properties of PANI, primarily for its electrical conductivity was made in the paper. It was calculated the energy gap for doped forms of PANI, which correlate with electronic conductivity of PANI-based and PANI salts.

**Keywords:** polyaniline, dopants, electronic conductivity, energy gap.