

05

## Диэлектрические свойства полимерных пленок на основе комплекса [NiSalen]

© В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков

Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, С.-Петербург  
E-mail: avanesyan@mail.ru

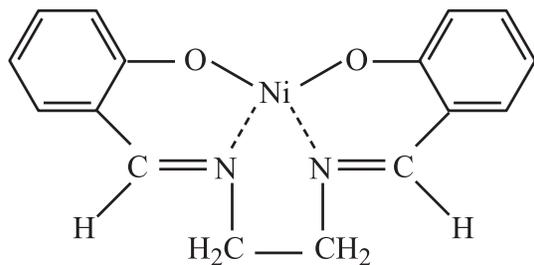
Поступило в Редакцию 28 декабря 2006 г.

В области температур  $T = 290\text{--}370\text{ К}$  исследованы температурные зависимости диэлектрических параметров пленочных металлполимерных структур на основе комплекса Ni(II), полученных методом электрохимической полимеризации. Установлено наличие гистерезиса низкочастотных поляризационных характеристик исследуемой полимерной структуры. Предполагается связь между наблюдаемыми диэлектрическими аномалиями релаксационного типа и обратимым окислительно-восстановительным переходом редокс-формы полимера.

PACS: 77.22.Gm, 81.05.Lg

Электропроводящие полимеры на основе металлорганических и комплексных соединений обладают такими важными в прикладном отношении свойствами, как фото- и электроактивность, способность к электролизу и редокс-проводимость полимерных комплексов [1]. Под действием внешнего электрического поля указанные материалы проявляют способность к твердофазным обратимым окислительно-восстановительным реакциям между фрагментами полимерной цепи [2] и, в отличие от чисто органических соединений, имеют большие возможности для управления их свойствами за счет варьирования электронной структуры металлического центра.

Полимерные структуры на основе комплексов типа [NiSalen] являются привлекательными с точки зрения миниатюризации электронных элементов и перехода к технологиям на супрамолекулярном уровне, позволяющим осуществлять сложные функции направленного переноса заряда и энергии [3].



**Рис. 1.** Графическая формула комплекса [NiSalen] по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5].

Современный этап исследований в области диэлектрических измерений полимеров данного типа характеризуется накоплением фактических данных, относящихся к изучению строения и функциональных центров новых моделей супрамолекул путем вариации металлических центров и выбора подходящих лигандов. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств металлполимерных пленок, синтезированных методом электрохимической полимеризации исходных мономеров [NiSalen], особенностью структуры которых [4,5] (рис. 1) является плоскочватратное строение и наличие разветвленной системы  $\pi$ -сопряжений.

Образцы полимерных пленок толщиной порядка  $1\ \mu\text{m}$  формировались на подложке из полированного стекла с нанесенным на нее проводящим слоем  $\text{SnO}_2$  (нижний электрод). В качестве верхнего прижимного электрода использовалась станиолевая фольга площадью  $35\ \text{mm}^2$ . Измерения емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\ \delta$  проводились при использовании измерителя иммитанса E7-20 в интервале температур  $T = 293\text{--}360\ \text{K}$  на фиксированной частоте  $f = 10^3\ \text{Hz}$  при точности измерения 1%. Скорость изменения температуры составляла  $1\ \text{K/min}$  и контролировалась с точностью 0.5% при помощи электронного измерителя Center 310.

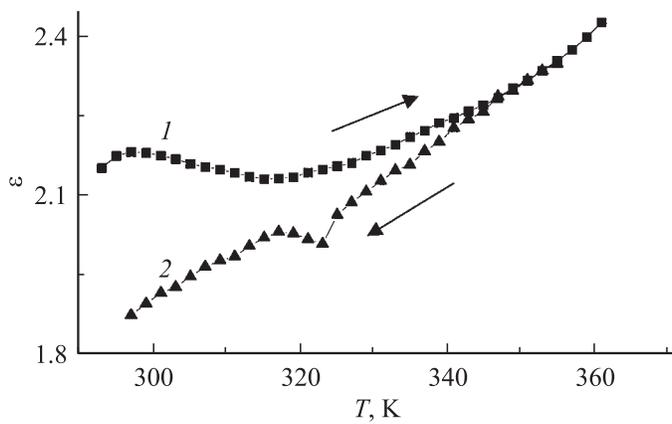
Релаксационные процессы, наблюдаемые при изменении температуры и частоты, позволяют получить информацию о молекулярной динамике полимерной системы [6]. В настоящей работе впервые предпринята попытка получить данные об электрофизических свойствах,

отражающих процессы диэлектрической поляризации индивидуальных наноразмерных образцов поли[NiSalen] вне электролитной среды, методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии.

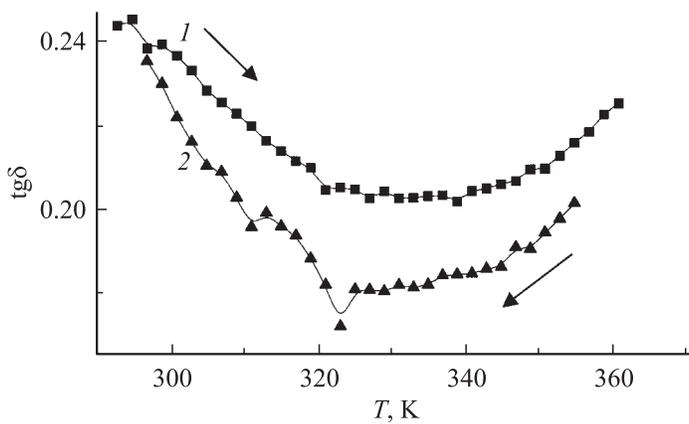
Термическая устойчивость электроактивных редокс-полимеров является важной характеристикой данных соединений с точки зрения их перспективного практического использования [1], однако систематических данных о поведении полимерных комплексов на основе [M(Schiff)] в условиях изменения температуры в литературе не имеется. На рис. 2, 3 приведены экспериментальные зависимости  $\varepsilon(T)$  и  $\operatorname{tg} \delta(T)$ , начальный участок изменения температуры которых характеризуется отрицательным температурным коэффициентом. С повышением температуры происходит монотонный рост значений диэлектрических параметров и наблюдается гистерезис поляризационных характеристик при обратном ходе изменения температуры.

К настоящему времени являются установленными закономерности влияния состава исходных соединений, природы растворителя и фонового электролита на механизм образования, структуру, параметры переноса заряда и электрохимические свойства конечных полимерных комплексов [MSchiff] (где M = Ni, Pd; Schiff — тетраденатные основания Шиффа). Ранее было показано [3], что в электролитной среде полимеры представленного типа существуют в двух формах — окисленной и восстановленной, способных обратимо переходить друг в друга. Равновесному состоянию соответствует так называемая редокс-форма полимера, включающая одновременно обе фазы. Анализ экспериментальных результатов, полученных методами термогравиметрии и дифференциально-термического анализа [7], показывает, что в процессе нагрева происходит дополнительное окисление полимерного комплекса исследуемого типа и его обратимый переход к преимущественно восстановленной форме при охлаждении. Отмеченные особенности структурных изменений, по-видимому, сохраняются и для образцов полимерных пленок, исследуемых вне электролитной среды.

Данные, отражающие механизмы электрохимического синтеза исследуемых комплексов [8], позволяют сделать вывод об их высокой реакционной способности в окисленной форме, связанной с понижением ароматичности фенильных колец и приобретением макроциклом хиноидной структуры. Кроме того, стереохимия координационных соединений материалов данной группы [1] предполагает увеличение с повышением температуры подвижности структурных элементов, иг-



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости полимерной структуры [NiSalen] в цикле нагрев (1)–охлаждение (2).



**Рис. 3.** Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полимерной структуры Ni[Salen] в цикле нагрев (1)–охлаждение (2).

рающих роль релаксаторов в полимерном комплексе. В таком состоянии полимерная фаза характеризуется присутствием фрагментов полимерной цепи с неспаренными электронами. Их высокая активность способствует химическому взаимодействию с компонентами воздушной среды, вызывающему структурные изменения в системе сопряженных  $\pi$ -связей, обуславливающей электропроводность полимерного материала.

Рост температуры также активизирует тепловые колебания макромолекул и, кроме того, приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий. При этом, наряду с разрывом и реорганизацией связей в системе  $\pi$ -сопряжений, происходит высвобождение электронов из ловушек или участков полимера с „заторможенным“ зарядом. Присутствие последних приводит к снижению редокс-активности при спонтанном переходе к преимущественно восстановленной форме поли[NiSalen] в процессе охлаждения, обуславливающим гистерезис температурных зависимостей диэлектрических характеристик. Одновременно при обратимом восстановлении полимера происходит уменьшение электропроводности вследствие ослабления межмолекулярных металл-металл, металл-лиганд и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий. Определенный вклад в процесс диэлектрической релаксации в синтезированной полимерной пленке также могут вносить присутствующие в ней низкомолекулярные примеси, к которым относятся анионы и катионы фонового электролита, неполимеризованные молекулы исходного мономера, а также компоненты внешней воздушной среды [9].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что диэлектрические характеристики исследуемых образцов в диапазоне  $T = 293\text{--}370\text{ К}$  проявляют релаксационный характер и наличие температурного гистерезиса в цикле нагрев—охлаждение, предположительно сопровождаемого обратимым переходом редокс-формы полимера.

Полученные результаты диэлектроскопии могут быть полезны при выборе архитектуры мономера с целью получения оптимальных электрофизических свойств супрамолекулярного металлполимера.

Авторы выражают благодарность Г.А. Шагисултановой и Г.В. Вовк за предоставленные образцы и полезную дискуссию.

## Список литературы

- [1] *Abruna H.D.* // *Coord. Chem. Rev.* 1988. N 86. P. 135–189.
- [2] *Васильева С.В., Чепурная И.А., Логвинов С.А., Гаманьков П.В., Тимонов А.М.* // *Электрохимия.* 2003. Т. 39. № 3. С. 348.
- [3] *Vilas-Boas M., Freire C., B. de Castro, Christensen P.A., Hillman A.R.* // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. P. 4919.
- [4] *Шагисултанова Г.А., Шукарев А.В., Семеновская Т.В.* // *Журнал неорганической химии.* 2005. Т. 50. № 6. С. 991.
- [5] *Avanesyan V.T., Bordovskii G.A., Shagisultanova G.A.* // *Abstracts of European Materials Research Society Symposium.* Nice, France, 2006.
- [6] *Havrilliak S., Havrilliak S.J.* *Dielectric and mechanical relaxation in materials: analysis, interpretation, and application to polymers.* N.Y.: Hanser Publishers, 1997. 710 p.
- [7] *Гаманьков П.В.* Автореф. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. СПб., 2004.
- [8] *Audebert P., Capdeville P., Maury M.* // *New J. Chem.* 1992. V. 16. P. 697.
- [9] *Балашев К.П., Васильева С.В., Тимонов А.М.* // *Электрохимия.* 1998. Т. 34. № 10. С. 1090.