

УДК 678.745.2+544

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСІВ ПОЛІАНІЛІНА З КИСЛОТАМИ ЛЬЮЇСА В РОЗЧИНІ НІТРОМЕТАНУ

Студ. Ю.А.Кравець, гр.БТЕ-12

Наук. керівник с.н.с. А.С. Каташинський

Київський національний університет технологій та дизайну

Допування кислотами Льюїса – це новий метод покращення властивостей електропровідного поліаніліну. Методом спектроскопії Мессбауера було здійснене детальне вивчення поліаніліну, який утворює комплекси з кислотами Льюїса і які вміщують в собі активні ядра Мессбауера, такі як SnCl_4 і FeCl_3 . Плівки поліаніліну, доповані кислотами Льюїса в розчині нітрометану показують стехіометрію $\text{PANI}(\text{MeCl}_n)_1(\text{CH}_3\text{NO}_2)_1$ (де $n=3$ чи 4 , Me – це Sn чи Fe, а PANI – одна повторювана ланка аніліну). Це означає, що обидва типи поліанілінових атомів азоту (амінів та імінів) беруть участь в реакціях комплексоутворення і одна молекула розчинника відповідає в полімерній матриці одній молекулі кислоти Льюїса.

Методом спектроскопії Мессбауера показано, що допування полімерів є окисно-відновною реакцією, якій сприяє кислотно-основний процес.

В допованому кислотами Льюїса FeCl_3 PANI полімерні ланцюги окислюються до полікарбокатиона, а молекули FeCl_3 перетворюються в FeCl_4^- , які включаються в полімерну матрицю, щоб зберегти електричну нейтральність системи.

З метою інтепретації результатів експериментальних досліджень методами прикладної квантової хімії були виконані розрахунки електронної структури і рівноважних геометричних параметрів 80 - атомного комплексу $\text{PANI-2}(\text{FeCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2)$.

Із даних результатів розрахунків електронної структури комплексу слідує, що під впливом допантів $2(\text{FeCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2)$ відбувається сильна поляризація полімера і зміщення значної кількості електронної густини із PANI на допанти (в основному на атоми хлора допантів). Повна енергія комплексу E_t в триплетному стані дорівнює повній енергії в синглетному стані ($E_t = -7101.264$ а.о.е.), що свідчить про резонанс станів.

Зв'язок між полімером і допантами здійснюється внаслідок диполь - дипольної взаємодії. Обчислена енергія адсорбційного зв'язку $E_{zv} = 13.167$ еВ. Із результатів розрахунків слідує, що крім диполь – дипольного зв'язку з полімером, допанти FeCl_3 утворюють між собою зв'язок через ланцюг атомів $-\text{Fe-Cl-Fe}$. Отже, спільний атом хлора утворює з катіоном металу два зв'язки Fe- Cl. Даний висновок узгоджується з результатами експериментальних досліджень. З урахуванням зв'язку Fe-N допанта FeCl_3 з нітрометаном, координаційне число катіона заліза збільшується від 3-х в FeCl_3 до 5 - ти в комплексі $\text{PANI-2}(\text{FeCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2)$.

Внаслідок трансформації електронної хмари PANI окремі атоми полімера набувають значних за абсолютною величиною ефективних позитивних і негативних зарядів. Отже, під впливом допантів полімер перетворюється на сильно поляризовану структуру зі значним вкладом іонної складової в формування міжцентрових зв'язків

В поляризованому полімері внутрімолекулярні зв'язки C - C і C - N можуть змінюватися від простих одинарних до подвійних. Негативні заряди на атомах хлора допантів утворюються за рахунок зміщення

електронної густини з катіонів заліза і атомів полімера. Сумарний негативний заряд на шести атомах хлора дорівнює приблизно 2 е. Зв'язок між допантами FeCl_3 і нітрометаном CH_3NO_2 здійснюється через катіони металу і нітрогену; параметри зв'язку: $R(\text{Fe-N}) = 2.225$ Å, $\rho(\text{Fe-N}) = 0.161$.