

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Měření specifických odporů a jejich teplotních závislostí u fluorenu, kofeinu a jejich předpokládaného komplexu

J. VANŽURA, E. KRASNEC

*Vedeckovýskumný ústav Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

V práci se uvádí námi změřené specifické odpory a jejich teplotní závislost u vzorků fluorenu, kofeinu a jejich předpokládaného komplexu. Použil se objemový vzorek realizovaný lisovanou tabletkou. Práce je určena jako příspěvek ke studiu látek s velmi slabou vzájemnou interakcí.

Mezi zkoumané fyzikálněchemické vlastnosti organických molekulárních komplexů patří i jejich vodivost. Z literárních odkazů [1, 2] je známo, že vodivost a její závislost na teplotě se u pevných molekulárních komplexů řídí podle teorie vodivosti pevných elektrolytů v případě iontové vodivosti a podle obecné teorie polovodičů u vodivosti elektronové. Vodivost σ se vzrůstající teplotou vzrůstá podle vztahu

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\Delta E/2kT],$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T absolutní teplota a ΔE aktivační energie. V případě iontové vodivosti přecházejí disociované ionty z poloh určených minimem jejich volné energie v krystalové mřížce do poloh energeticky bohatších. Z těchto potom zase rekombinují nazpět a při dané teplotě se mezi těmito procesy vytvoří rovnováha. V případě elektronové vodivosti dochází následkem dodání tepelné energie k excitaci elektronů a k tvorbě párů elektronů a děr.

Následkem působení vnější energie vzrůstá počet přechodů a tím analogicky při přiloženém vnějším napětí vzrůstá vodivost. Z literárních odkazů [3—8] vyplývá, že vodivost molekulárních komplexů je značně vyšší než vodivost substancí, komplex tvořících.

Byla provedena celá řada měření vodivosti aromatických uhlovodíků jako donorů v interakci s mnohými akceptory a naším úkolem bylo zjistit, jak se akceptorový charakter methylovaných xantinů odráží na změnách vodivosti fluorenu.

Experimentální část

Chemikálie a přístroje

Chemikálie obchodní kvality jsme čistili následujícími laboratorními postupy. Kofein vyhovující ČsL 2 jsme překrystalizovali, přesublimovali a vysušili při 130 °C. Fluoren fy Fluka jsme dvakrát překrystalizovali z xylenu a jedenkrát z chloroformu p. a.

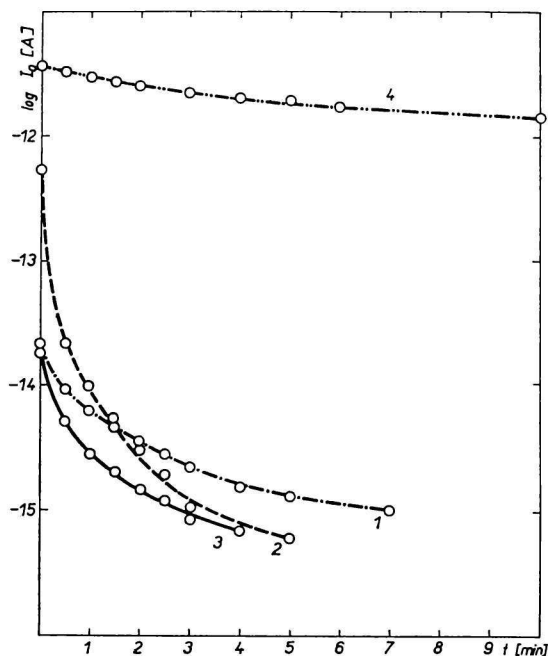
K měření odporů jsme použili voltamperové zapojení. Jako ampermetru jsme při měření specifického odporu kofeinu použili elektrometr fy Keithley, na ostatní měření elektrometr Univel fy ÚVVVR s připojeným zapisovačem fy Zeiss. Jako zdroje napětí jsme použili stíněné anodové baterie. Vzorek ve formě tablety jsme uložili do hermetického

boxu na kladnou elektrodu zespodu vyhřívanou. Teplotu jsme snímali jako rozdíl potenciálů mezi termočlánkem uloženým ve hmotě kladné elektrody a termočlánkem chlazeným tajícím ledem, pomocí kompenzátoru QLL fy Metra. Jako indikátoru nuly jsme použili galvanoměru Interflex M4c s plnou citlivostí. Termočlánky jsme předem okalibrovali. Elektrodu elektromětru jsme realizovali postříbřeným šroubem přitlačujícím tabletu ke kladné elektrodě. Spojení elektromětru s boxem bylo krátké koaxiální vedení se středním vodičem letmo uchyceným teflonovými průchodkami. Celý box byl uložen v termostátovém duplikátoru. Měřilo se v atmosféře argonu bez stop kyslíku a vlhkosti.

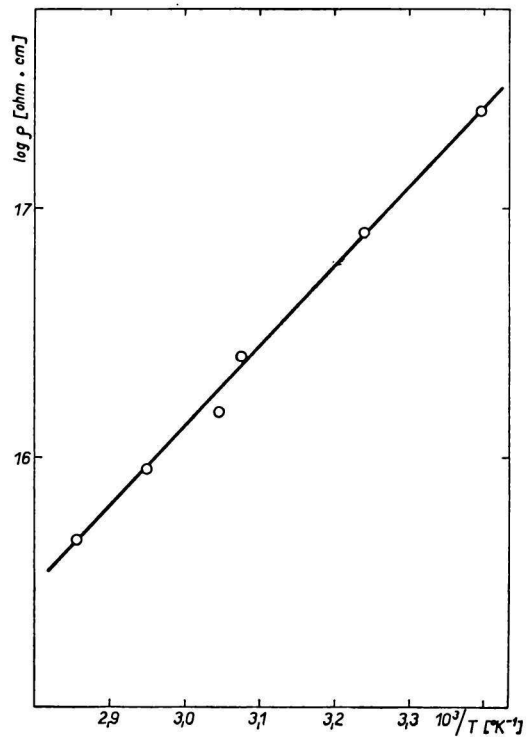
Příprava vzorků

Látky důkladně vysušené ve vakuu jsme pro získání shodné struktury rozemleli v analytickém kulovém mlýnku. Směs kofein—fluoren 1 : 9 jsme připravili jednoninutovou homogenizací těchto látek v analytickém kulovém mlýnku v udaném poměru s přesností 0,1 %. Polovinu tohoto homogenátu jsme pět minut zahřívali v uzavřeném křemenném kelímku na 120 °C, nechali zchladnout v exsikátoru a rozemleli v kulovém mlýnku za přítupu vzduchu. (Krystalická slabě nažloutlá hmota má b. t. 106 °C. Při zvýšení teploty na 140 °C z ní sublimuje fluoren bez stop kofeinu — dokázáno chromatograficky a infračerveným spektrem. Při zvýšení obsahu kofeinu b. t. není ostrý, tavenina je pod mikroskopem zřetelně heterogenní a specifický odpor vzrůstá.)

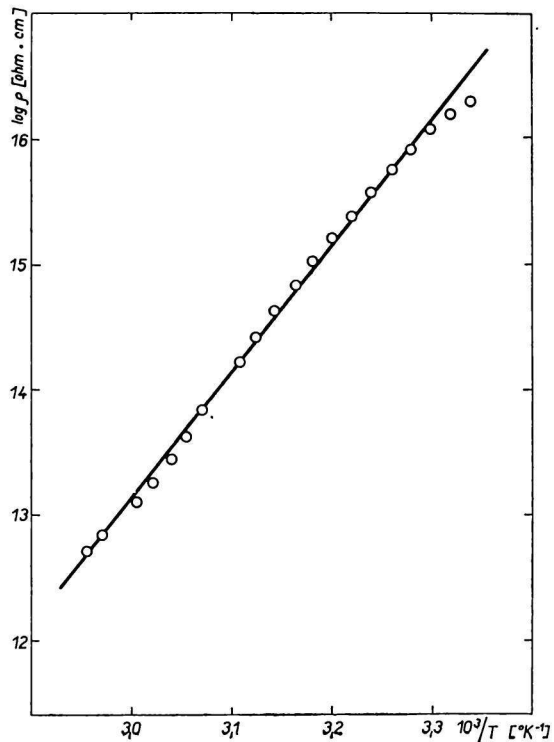
Tabletovali jsme ve vevakuované matrici za tlaku vyššího než 80 kp/cm², kde je již závislost odporu na lisovacím tlaku konstantní [9], tlakem 7000—8000 kp/cm². Tablety jsme vážili a tloušťku měřili mikrometrem. Kontaktování jsme prováděli argent-galiovou pastou. Kontakty mají ohmický charakter.



Obr. 1. Závislost polarizačního proudu na čase u vzorků kofeinu (1), fluorenu (2), jejich směsi (3) a jejich směsi tepelně zpracované (4). Teplota měřených vzorků 25 °C.



Obr. 2. Teplotní závislost odporu u kofeinu.



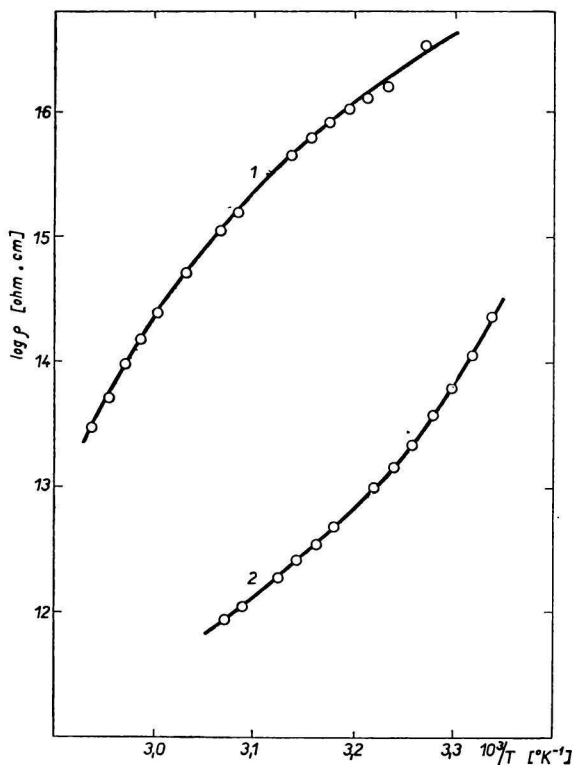
Obr. 3. Teplotní závislost odporu u fluorenu.

Postup měření

Měřili jsme po ustálení elektrometru při napětí 500 V/cm, předběžném vyčerpání boxu na 10^{-2} torr a proplachování argonem za tlaku argonu vyrovnaného na okolní atmosféru. Za konstantní teploty jsme snímali polarizační proud a po jeho sestupu na konstantní hodnotu jsme změřili teplotní závislost odporu. Teplotu jsme zvyšovali plynule rychlostí $0,5 \text{ }^\circ\text{K}/\text{min}$. Při tomto vzestupu se hodnoty nelišily od hodnot získaných při termostátování vzorku. Všechna měření byla vícekrát zopakována a výsledky jsou při zachování podmínek přípravy vzorku dobře reprodukovatelné. Polarizační proudy vynesené na grafu jsou přepočteny na rozměr vzorku $1 \text{ cm}/\text{cm}^2$.

Výsledky a diskuse

Průběh polarizačního proudu je v případech fluorenu, kofeinu a jejich homogenátu silně závislý na čase. Z počáteční hodnoty poklesl proud po 5—8 min. při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ níže než $1 \cdot 10^{-15} \text{ A}^*$ tj. pod spodní hranici citlivosti elektrometru. U předpokládaného komplexu je tato závislost podstatně menší. Z původní hodnoty $3,6 \cdot 10^{-12} \text{ A}^*$ poklesl za 12 hod. průchodu proudu na hodnotu $4,6 \cdot 10^{-13} \text{ A}^*$ (obr. 1).



Obr. 4. Teplotní závislost odporu u směsi kofein—fluoren 1 : 9 (1) a této směsi tepelně zpracované (2).

* Hodnoty jsou přepočteny na vzorek o jednotkových rozměrech $1 \text{ cm}/\text{cm}^2$.

Závislost $\log \rho = f [1/T]$ je pro kofein a fluoren lineární. Pro kofein jsme vypočetli $\Delta E = 1,2 \pm 0,1$ eV U fluorenu je aktivační energie značně závislá na způsobu přípravy vzorku. ΔE pro fluoren zpracovaný takovýmto způsobem je 4,2 eV a liší se od hodnoty získané z měření vzorku lisovaných krystalů fluorenu ($3,0 \pm 0,1$ eV) (obr. 2 a 3). Průběhy závislosti odporu na teplotě pro homogenizovanou směs kofein—fluoren 1 : 9 a pro tento homogenát zpracovaný tepelně jsou znázorněny na obr. 4.

Námi změřené specifické odpory** jsou:

kofein ρ_{30}	2,0 10^{17} ohm cm,
fluoren ρ_{30}	1,2 10^{16} ohm cm,
kofein—fluoren směs 1 : 9 ρ_{30}	3,2 10^{16} ohm cm,
kofein—fluoren 1 : 9 tepelně zpracovaný ρ_{30}	6,1 10^{13} ohm cm.

Výsledky ukazují, že zatím co u směsi kofein—fluoren jak specifický odpor tak i průběh polarizačního proudu řádově odpovídají hodnotám naměřeným u původních substancí, hodnota specifického odporu směsi kofein—fluoren tepelně zpracované se řádově liší. Rovněž křivka polarizačního proudu je jak kvalitativně, tak i kvantitativně odlišná. Křivka má zpočátku mírně sestupnou tendenci odpovídající iontové vodivosti a postupně se ustaluje na konstantní hodnotě. Předběžně jsme neurčili o jaký druh vodivosti se jedná. Domníváme se, že vodivost fluorenu vzrostla následkem slabé interakce s kofeinem. V práci se pokračuje.

Děkujeme chemickému oddělení VÚST A. S. Popova za umožnění některých měření na jejich přístrojích.

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ И ИХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ У ФЛЮОРЕНА, КОФЕИНА И ИХ ПРЕДПОЛАГАЕМОГО КОМПЛЕКСА

И. Ванжура, Л. Краснец

Научно-исследовательский институт Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Вольтамперовым методом измерялся поляризационный ток, электропроводность и ее температурная зависимость у спрессованных образцов кофеина, флюорена, их смеси состава 1 : 9, а также этой смеси, нагретой при 120°.

Поляризационные токи кофеина, флюорена и их смеси очень похожи между собой, имеют одинаковое значение и исчезают в течение десяти минут. Ход и величина поляризационного тока прогретой смеси значительно отличаются и ток устанавливается на постоянное значение.

Рассчитанная энергия активации для кофеина равна $1,2 \pm 0,1$ эв, а для флюорена 4,2 эв. Это значение отличается от значений, полученных измерением температурных зависимостей сопротивлений кристаллического флюорена.

** Do odporu jsou zahrnuty jak hmotová, tak i povrchová složka vodivosti.

Удельные сопротивления веществ выше на три порядка, чем удельное сопротивление смеси, подвергнутой нагреванию. Предполагаем, что электропроводность флюорена увеличилась в результате слабого взаимодействия с кофеином.

Перевела Т. Диллингерова

THE MEASUREMENT OF THE SPECIFIC RESISTANCES AND THEIR TEMPERATURE DEPENDENCES OF FLUORENE, CAFFEINE AND THEIR PRESUMED COMPLEXES

J. Vanžura, E. Krasnec

The Research Institute of the Pharmaceutical Faculty, Komenský University,
Bratislava

By voltamperic method a polarizing current and conductivity and their temperature dependence with the pressed samples of caffeine and fluorene and their mixtures (1 : 9) has been measured.

It has been observed that the polarizing currents, which are very similar with the compounds examined and their mixtures, respectively, disappear in about 10 minutes but these current of the mixture prepared termally at 120 °C has the course substantially different and exhibits a constant value.

A calculated activation energy of caffeine and fluorene has been found to be 1.2 ± 0.1 eV and 4.2 eV, respectively. This value differs from that obtained by measuring of the temperature dependence of the resistances of crystalline fluorene.

We have found that specific resistances of the samples examined are by three-times order higher that one is of the mixture termally prepared, which might be ascribed to the slight interaction between caffeine and fluorene, respectively.

Translated by Š. Kováč

LITERATURA

1. Inokuchi H., Akamatu H., *Electrical Conductivity of Organic Semiconductors*, 41, 39. Academic Press, London 1961 (ruský překlad).
2. Andrews J., Keefer M., *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, 113. Holden-Day, San Francisco—London 1964.
3. Labes M., Sehr R., Bose M., *Proc. Intern. Conf. Semiconductor Phys., Prague 1960*, 850 (vyd. 1961).
4. Eley D. D., Inokuchi H., Willis M. R., *Disc. Faraday Soc.* **28**, 54 (1959).
5. Eley D. D., *Research* **12**, 293 (1959).
6. Labes M., Sehr R., Bose M., *J. Chem. Phys.* **32**, 1570 (1960).
7. Labes M., Sehr R., Bose M., *J. Chem. Phys.* **33**, 868 (1960).
8. Kronick P., Labes M. M., *J. Chem. Phys.* **35**, 2016 (1961).
9. Inokuchi H., *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 570 (1955).

Do redakcie došlo 17. 8. 1966

V revidovanej podobe 20. 6. 1967

Adresa autorů:

Prom. farm. Jiří Vanžura, prof. RNDr. Ludovít Krasnec, Vedeckovýskumný ústav Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, Kalinčiakova 8.