

УДК 541.64:535.215

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

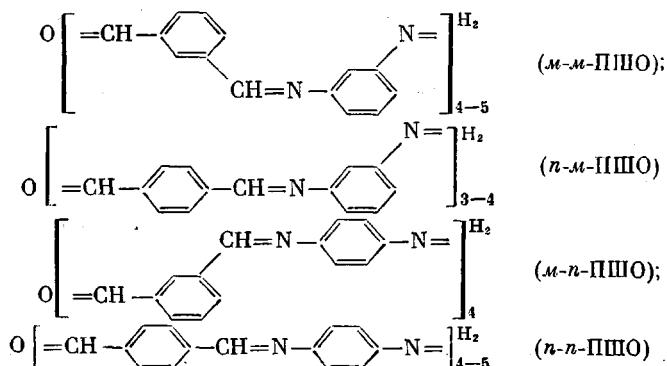
**Василенко Н. А., Нурумхаметов Р. Н., Возжеников В. М.,
Праведников А. Н.**

Исследованы фотоэлектрические свойства полишиффовых оснований — полимерных аналогов N-бензальанилина: *мета-мета*-, *пара-мета*-, *мета-пара* и *пара-пара*-изомеров поли-(ксилальфенилендиамина). На основе анализа спектральных кривых фототока и оптического поглощения полимерных и низкомолекулярных модельных оснований Шиффа показано, что эти соединения обладают собственной проводимостью. Установлено, что фотоэлектрические свойства полишиффовых оснований зависят от энергии и природы позитивного электронного перехода, который определяется электронной структурой полимера.

Одна из актуальных задач химии высокомолекулярных соединений — получение фоточувствительных полимерных материалов, на базе которых могут быть созданы различные технические устройства [1]. К числу перспективных в этом отношении полимеров относятся полишиффовые основания, среди которых найдены фотопроводящие вещества с квантовой эффективностью 10^{-5} — 10^{-4} эл/квант [2]. Некоторые полимерные основания Шиффа применяются в качестве фотопроводящих слоев в электрофотографии [3].

Для направленного поиска полишиффовых оснований, обладающих фотопроводимостью, необходимо знать связь между фотоэлектрическими свойствами этих полимеров и электронным строением их макромолекул. В предыдущей работе [4] нами были выявлены специфические черты π -электронной структуры поли-(ксилальфенилендиаминов) — полимерных аналогов N-бензальанилина — и интерпретированы их электронные спектры поглощения и флуоресценции. Цель настоящей работы — исследование фотоэлектрических свойств этих полимеров и определение взаимосвязи между указанными свойствами и электронной структурой их макромолекул.

Изомерные поли-(ксилальфенилендиамины):



были получены поликонденсацией *m*- и *n*-фенилендиальдегидов с соответствующими изомерными фенилендиаминами в различных растворителях (ледяной уксусной кислоте, ДМФ, ДМСО) [5]. Химическое строение синтезированных полимеров подтверждено ИК-спектрами и элементным анализом.

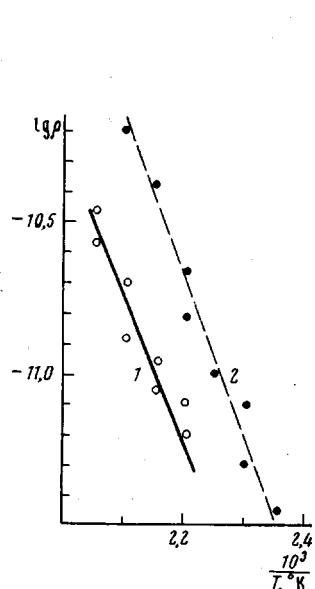


Рис. 1

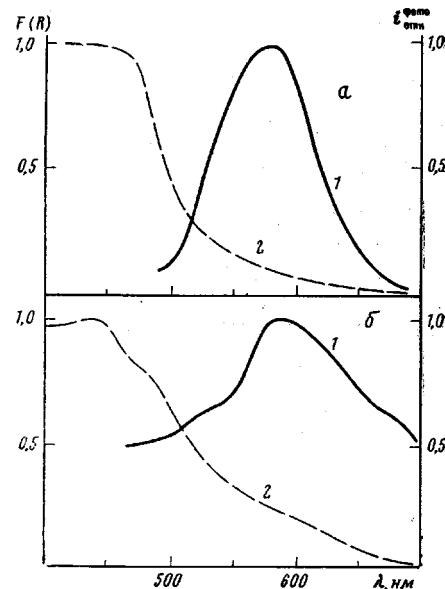


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления *n*-ПШО (1) и *n*-ксилоль-ди-(*n*-диметиламино)анила (2) в азоте

Рис. 2. Спектральные кривые фототока (в азоте, 20°) (1) и оптического поглощения (2) порошков: а — n-n-ПШО, б — n-ксилаль-ди-(n-диметиламино)анила

Синтезированные поли-(ксилальфенилендиамины) обнаруживают при комнатной температуре темновую проводимость (таблица). Зависимость $\lg \rho$ от T^{-1} для n - n -ПШО имеет линейный характер (рис. 1), что типично для органических полупроводников (в том числе полимеров с системой сопряженных связей [1]). Значение термической энергии активации темновой проводимости E_a n - n -ПШО приведено в таблице. Полученные характеристики электропроводности n - n -ПШО хорошо согласуются с имеющимися в литературе [6].

Электрофизические свойства полишиффовых оснований и их аналогов при комнатной температуре в атмосфере азота

Соединение	ρ , ом·см	E_T , эВ	$E_{\text{опт}}$, эВ	$E_{0.5-i}$, эВ	Фото макс., нм	K	S_λ , мА/мэвт
Поли-(<i>n</i> -ксилилiden) [8-10]	$\sim 10^{14}$	2,45	2,32	2,35	470	—	—
<i>n</i> -Ксиаль-ди-(<i>n</i> -диметиламино)анил	$6,38 \cdot 10^{14}$	2,20	1,72	1,80	575	6	$2,07 \cdot 10^{-11}$
<i>n-n</i> -ПШО *	$5,6 \cdot 10^{16}$	1,90	1,80	1,96	580	12	$5,03 \cdot 10^{-12}$
<i>n-n</i> -ПШО **	$9,0 \cdot 10^{16}$	—	—	—	—	2	—
<i>m-n</i> -ПШО	$\sim 10^{16}$	—	—	1,99			
<i>n-m</i> -ПШО	$\sim 10^{16}$	—	—	2,20			
<i>m-m</i> -ПШО	$2,2 \cdot 10^{15}$	—	—	2,58			
							Фотопроводимости не обнаруживают

* Синтез в ледяной уксусной кислоте.

** Синтез в ДМФ, остальные полишиффы основания получены в ДМСО.

Фотопроводниковые свойства полишифовых оснований зависят от строения изомера и от способа его получения. При освещении УФ- и видимым светом при комнатной температуре порошки *m*-*m*-, *n*-*m*- и *m*-*n*-ПШО практически не обнаруживают фоточувствительности, тогда как порошок *n*-*n*-ПШО обладает заметной фотопроводимостью. Фоточувствительность образцов *n*-*n*-ПШО, полученных в уксусной кислоте, выше, чем образцов, полученных в ДМФ. Спектральная кривая фототока порошка *n*-*n*-ПШО, синтезированного в уксусной кислоте, приведена на рис. 2. В таблице даны характеристики фотоэлектрических свойств полимера: длина волны, соответствующая максимуму фототока $\lambda_{\text{макс}}$, спектральная фоточувствительность S_i , коэффициент $K = i^{\text{фото}}/i^{\text{тепл}}$, характеризующий фотоэлектрическую чувствительность, а также указаны значения энергий, соответствующих длинноволновому краю спектра поглощения $E_{\text{опт}}$ и спектра фотопроводимости (при 50%-ной максимальной проводимости $E_{0.5}^{\text{фото}}$ [7]).

Исследованы полупроводниковые свойства и низкомолекулярных соединений ряда N-бензальнилина. Фотоэлектрические свойства арилазометинов, так же как и полишифовых оснований, существенно различны для

соединений разного строения. Порошки N-бензальнилина, *n*-ксилальдиамина и *N,N'*-дibenзаль-*p*-фенилендиамина не обнаруживают фотопроводимости при комнатной температуре. В то же время, порошок *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила обладает заметным фотоэффектом. Параметры электропроводности и фотопроводимости этого арилазометина даны в таблице. Температурная зависимость сопротивления и спектральная кривая фототока приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Следует отметить, что фотоэлектрическим свойством *n*-*n*-ПШО и *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила присущ ряд особенностей, отмеченных ранее и у других полисопряженных систем [1, 9]. Так, зависимость фототока *n*-*n*-ПШО от интенсивности падающего света носит практически линейный характер (рис. 3). Фотопроводимость *n*-*n*-ПШО и *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила претерпевает изменения в процессе облучения УФ- и видимым светом. По мере увеличения длительности облучения наблюдается смещение максимума спектральной кривой фототока *n*-*n*-ПШО в сторону больших длин волн. Нарастание и спад фототока происходит в течение нескольких минут.

Рассмотрим природу фотоэлектрических свойств изученных соединений. Фототок в *n*-*n*-ПШО возникает при облучении порошка полимера светом в диапазоне длин волн 500–700 нм. В той же области начинается собственное поглощение полимера. Из рис. 2 видно, что максимум кривой фототока располагается в области длинноволнового спада кривой оптического поглощения. Аналогичные закономерности прослеживаются и для низкомолекулярного основания Шиффа – *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила (рис. 2). Это свидетельствует о том, что фотоэффект возникает при возбуждении π-электронной системы *n*-*n*-ПШО и *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила. Наблюдаемый коротковолновый спад спектральной кривой фототока типичен для порошков полисопряженных систем [1] и связан с высокой оптической плотностью полимера в области максимума поглощения, вследствие чего весь возбуждающий свет поглощается в

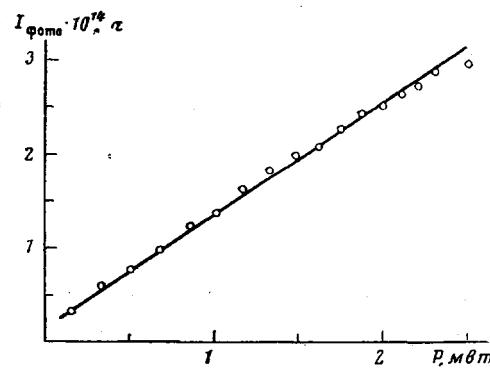


Рис. 3. Люксамперная зависимость фототока *n*-*n*-ПШО (в азоте, 20°)

амина присущ ряд особенностей, отмеченных ранее и у других полисопряженных систем [1, 9]. Так, зависимость фототока *n*-*n*-ПШО от интенсивности падающего света носит практически линейный характер (рис. 3). Фотопроводимость *n*-*n*-ПШО и *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила претерпевает изменения в процессе облучения УФ- и видимым светом. По мере увеличения длительности облучения наблюдается смещение максимума спектральной кривой фототока *n*-*n*-ПШО в сторону больших длин волн. Нарастание и спад фототока происходит в течение нескольких минут.

Рассмотрим природу фотоэлектрических свойств изученных соединений. Фототок в *n*-*n*-ПШО возникает при облучении порошка полимера светом в диапазоне длин волн 500–700 нм. В той же области начинается собственное поглощение полимера. Из рис. 2 видно, что максимум кривой фототока располагается в области длинноволнового спада кривой оптического поглощения. Аналогичные закономерности прослеживаются и для низкомолекулярного основания Шиффа – *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила (рис. 2). Это свидетельствует о том, что фотоэффект возникает при возбуждении π-электронной системы *n*-*n*-ПШО и *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила. Наблюдаемый коротковолновый спад спектральной кривой фототока типичен для порошков полисопряженных систем [1] и связан с высокой оптической плотностью полимера в области максимума поглощения, вследствие чего весь возбуждающий свет поглощается в

тонком поверхностном слое вещества. Таким образом, в отношении фотоэлектрических, как и оптических, свойств полишиффовых оснований электронная структура полимерных цепей является одним из основных определяющих факторов. Следовательно, для трактовки фотоэлектрических свойств поли-(ксилальфенилендиаминов) могут быть использованы установленные ранее [4] закономерности, отражающие связь между электронным строением и спектральными свойствами этих полимеров.

Фотопроводимость *n-n*-ПШО определяется хромофорной группой полимера, моделью которой является *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анил ($(CH_3)_2N-\text{C}_6H_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6H_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6H_4-\text{N}(CH_3)_2$) [4], т. е. ди(*n*-

амино-замещенный) арилазометин. Как известно [1], среди ароматических соединений именно аминопроизводные составляют большую группу органических фотопроводников. Причина этого кроется в характере изменения π -электронной структуры молекул при аминозамещении. Введение аминогруппы в молекулу арилазометина приводит к появлению более рыхлой верхней заполненной π -орбитали [11], что находит отражение в уменьшении первого потенциала ионизации.

Отсутствие заметного фотоэффекта у *m-m*-, *n-m*- и *m-n*-ПШО обусловлено тем, что их хромофорные группы π -изоэлектронны молекулам N-бензальнилина, *n*-ксилальдиамила и N,N'-дibenзаль-*n*-фенилендиамина соответственно [4], верхние заполненные орбитали которых лежат ниже [11].

Некоторое различие в величинах кратности фототока *n-n*-ПШО, полученных разными способами (таблица), связано, по-видимому, с влиянием содержащихся в порошках полимеров примесей [1]. (Следует отметить, что все образцы *n-n*-ПШО обладают кристаллической структурой; причем рентгенограммы порошков полимеров, синтезированных в различных растворителях, идентичны [12]).

Отличие фотоэлектрических свойств *n-n*-ПШО от свойств его структурного углеводородного полисопряженного аналога — поли-(*n*-ксилилидена) $\text{C}_6H_5-\left[-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6H_5\right]_n\text{H}$ (таблица) обусловлено специфическим характером π -электронного строения полимерной цепи. В поли-(*n*-ксилилидене) единая π -система охватывает 3—4 элементарных звена [8—10], т. е. фрагмент макромолекулы, сходный с хромофорным участком цепи *n-n*-ПШО. Включение неподеленной пары электронов атома азота в π -систему хромофора *n-n*-ПШО приводит к изменению природы и уменьшению энергии низшего перехода, определяющего как длинноволновое поглощение [4, 11], так и фотопроводимость *n-n*-ПШО. Вследствие этого фототок у *n-n*-ПШО возникает в значительно более длинноволновой области, чем у поли-(*n*-ксилилидена) (таблица). Учет этого фактора важен при создании фотопроводящих материалов с желаемыми свойствами на основе линейных полисопряженных систем, содержащих азометиновые группы в цепи сопряжения.

Темновую проводимость и фотопроводимость полишиффовых оснований и арилазометинов, предварительно откаченных в вакууме (10^{-3} тор) в течение дня (при 100° для полимеров), исследовали при комнатной температуре в атмосфере азота. Измерения проводили на слоях толщиной 0,05—0,10 мм в ячейках сэндвичевого типа с прозрачным электродом из двуокиси олова, а также на полученных прессованием пластинах толщиной 0,1—0,2 мм в ячейках поверхностного типа с применением электродов из аквадага. Использовали усилители У1-2 и В2-5. Подаваемое напряжение составляло 100 в. В качестве источника света использовали ксеноновую лампу ДКСШ-200, свет которой пропускали через монохроматор ДМР-4; мощность падающего светового потока соответствовала $0,01 \text{ вт}/\text{см}^2$. Спектры фотопроводимости записывали при первом освещении образцов, причем длина волны падающего света изменялась от длинных волн к коротким. Расчет спектральной фоточувствительности производили по формуле: $S_\lambda = (i_\lambda - i_{\text{темн}})/P_\lambda$, где i_λ — интенсивность фототока при данной длине волны, $i_{\text{темн}}$ — интенсивность темнового тока, P_λ — мощность падающего светового потока при данной длине волны. Температурную зависимость темновой проводимости *n-n*-ПШО и *n*-ксилаль-ди-(*n*-диметиламино)анила определяли в температур-

ном интервале 140—215° и выражали графически в координатах $\lg \rho - \frac{10^3}{T}$ (рис. 1). Из

полученных прямых вычисляли значение энергии активации темновой проводимости на основе формулы: $\rho_t = \rho_0 \exp(-E_t/2kT)$, ρ_t и ρ_0 — значения сопротивления, T — температура, k — постоянная Больцмана, E_t — энергия активации темновой проводимости [1].

Спектры диффузного отражения полимерных и низкомолекулярных оснований Шиффа снимали на спектрофотометре СФД-2 с приставкой для определения спектров диффузного отражения СПДО-1 в интервале длин волн 400—700 nm на воздухе. В кювету, устанавливаемую горизонтально, насыпали тонко измельченные порошки веществ слоем толщиной 2—3 mm и плотно прижимали кварцевым стеклом. Эталоном для установления линии 100%-ного рассеяния служил образец красителя «бумажный желтый». Поглощение рассчитывали в относительных единицах по формуле $F(R) = (1-R)^2/2R$, где R — относительное диффузное отражение [13].

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Мыльников, Успехи химии, 43, 1821, 1974.
2. Ю. А. Черкасов, А. И. Мыльников, Ю. Н. Полляков, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематogr., 18, 196, 1973.
3. J. P. C. Dubosc, B. A. Schnuriger, R. P. G. Thiebaut, Пат. США 5303739, 1970; Chem. Abstrs., 73, 9473, 1970.
4. Н. А. Василенко, Р. Н. Нурумхаметов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 224, 1334, 1975.
5. Н. А. Василенко, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А17, 1741, 1975.
6. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., 5, 321, 1963.
7. Г. Мосс, Оптические свойства полупроводников, Изд-во иностр. лит., 1961.
8. G. Rrefahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, H. H. Hörrhold, Makromolek. Chem., 131, 89, 1970.
9. H. Hörrhold, J. Opfermann, Makromolek. Chem., 131, 105, 1970.
10. H. H. Hörrhold, Z. Chem., 12, 41, 1972.
11. Н. А. Василенко, Р. Н. Нурумхаметов, Ж. физ. химии, 50, 579, 1976.
12. Н. А. Василенко, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б19, 462, 1977.
13. Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог, Успехи физ. наук, 85, 365, 1965.