

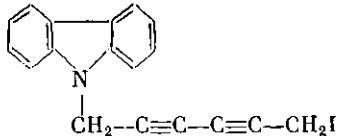
УДК 541.64 : 547.317.8

**С. М. Фомин, А. И. Сташ, Г. Н. Герасимов, И. В. Булгаровская,
В. М. Возжениников, Н. В. Козлова, Э. Н. Телешов**

**СИНТЕЗ 1-(9-КАРБАЗОЛИЛ), 6-ИОДГЕКСА-2,4-ДИИНА,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ
ПОЛИМЕРА**

Синтезирован новый диацетиленовый мономер 1-(9-карбазолил), 6-иодгекса-2,4-диин, и изучена его полимеризация в твердом состоянии. Установлено, что полимер обладает ен-ииновой структурой. В процессе полимеризации происходит отщепление иода, приводящее к «внутреннему» допированию полисопряженной системы с образованием радикальных и ионных состояний. Изучены фотопроводящие свойства полии-1-(9-карбазолил), 6-иодгекса-2,4-диина, причем механизмы фотогенерации связаны с химической структурой полимера.

Известно, что полимеры с сопряженными связями при допировании их акцепторами или донорами электронов сильно меняют свои электрофизические характеристики. Так, *транс*-полиацетилен при допировании его иодом увеличивает свою электропроводность на 12 порядков [1]. При этом иод взаимодействует с полимерной цепью, образуя свободные носители заряда. Полидиацетилены также допировались акцепторами и донорами электронов [2–5]. При этом было установлено, что полидиацетилены (ПДА) поддаются допированию с большим трудом, чем полиацетилен, что объясняется стерическими препятствиями боковых заместителей, затрудняющих доступ донанта к полимерной цепи ПДА. Если синтезировать диацетиленовый мономер, содержащий химически связанный допант (например, атом иода), то после полимеризации этого мономера можно получить систему сопряженных связей, в непосредственной близости от которой находится допирующий агент, способный отщепляться при том или ином воздействии, приводя к допированию ПДА-цепи. Такой метод «внутреннего» допирования позволил бы уменьшить роль стерических препятствий при допировании ПДА. Для изучения возможности внутреннего допирования нами был синтезирован новый диацетиленовый мономер 1-(9-карбазолил), 6-иодгекса-2,4-диин (КИГД).



Изучена его способность к твердофазной полимеризации, ее особенности и свойства образующегося полимера.

Синтез КИГД проводили следующим образом:

3-бромопропин-2-ол-1. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, при продувке аргоном помещали 22 г (0,55 моля) NaOH, 100 мл воды и при 0° добавляли при перемешивании 33 г (0,2 моля) брома. Затем при температуре –5° прибавляли по каплям раствор 10 г (0,18 моля) пропаргилового спирта в 10 мл воды. После окончания прикапывания реакционную массу перемешивали 2 ч при 10. Реакционную массу экстрагировали эфиrom, эфирную вытяжку промывали водой и высушивали над K₂CO₃. Эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. $T_{\text{кип}} = 72^\circ/15$ мм, ИК-спектр $\nu_{\text{C=C}} = 2250 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-I}}$ отсутствуют.

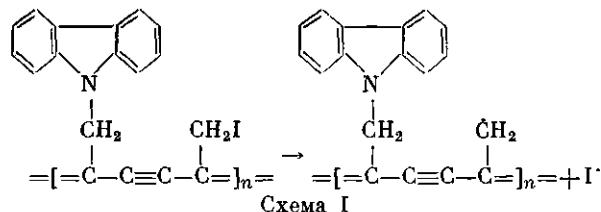
N-Пропаргилкарбазол. Для получения N-пропаргилкарбазола авторы использовали методику [6].

6-(9-Карбазолил)гекса-2,4-диин-1-ол. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, в токе аргона помещали 1,7 г (8,2 ммоля) N-пропаргилкарбазола, 0,02 г (0,2 ммоля) CuCl, 20 мл ТГФ, 3,3 мл *n*-бутиламина, 3,3 мл воды и 0,4 г хлоргидрата гидроксиламина. Смесь гомогенизировали и при перемешивании в течение 2 ч прибавляли по каплям раствор 1,7 г (12,8 ммоля) 3-бромпропин-2-ола-1 в 40 мл этанола при 25°. Реакционную массу выливали в 200 мл 2%-ного раствора HCl, экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку промывали водой и высушивали над K₂CO₃. Эфир отгоняли, а остаток перекристаллизовывали из смеси 15 мл бензола и 25 мл *n*-гептана. Выход 50%. Найдено, %: C 84,1; N 5,38; H 5,12. Вычислено, %: C 83,1; N 5,4; H 5,05.

1-(9-Карбазолил)-6-иодгекса-2,4-диин. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, хлоркальциевой трубкой, помещали 0,5 г (4 ммоля) иода и 20 мл сухого бензола. После растворения иода добавляли 0,04 г (1,2 ммоля) красного фосфора и перемешивали в течение 1 ч при 25°. Затем в реакционную массу приливали раствор 0,5 г (1,9 ммоля) 6-(9-карбазолил)гекса-2,4-диин-1-ола в 20 мл сухого бензола и перемешивали 8 ч при 25°. Реакционную массу промывали насыщенным раствором Na₂SO₃, водой и высушивали на CaCl₂. Отгоняли бензол, остаток трижды перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Выход 23%. Найдено, %: C 59,2; N 3,79; H 3,32. Вычислено, %: C 58,9; N 3,79; H 3,28.

КИГД полимеризуется в твердом состоянии термически и радиационно (таблица). Полимеризацию проводили в ампулах, заполненных аргоном. Конверсию определяли гравиметрически. Поли-1-(9-карбазолил), 6-иодгекса-2,4-диин (**ПКИГД**) при малых конверсиях имеет красный цвет, по мере увеличения конверсии окраска изменяется на коричневую. Все образцы ПКИГД, за исключением полученного термической полимеризацией в течение 13 ч, имеют полосы при 2100 и 1474 см⁻¹ в КР-спектре при возбуждении светом лазера с длиной волны 612,8 нм, что соответствует частотам колебаний сопряженной тройной и двойной связей соответственно и указывает на ен-иновую структуру ПДА-цепи.

Электронные спектры поглощения ПКИГД имеют характерный для ПДА длинноволновый максимум при 590 нм. Как можно видеть на рис. 1, длинноволновый пик при 590 нм по мере протекания полимеризации сначала растет, а затем начинает размываться и уменьшаться, теряя свою структуру. Это объясняется, по-видимому, тем, что при полимеризации начинает отщепляться иод, нарушающий упорядоченность кристаллической структуры полимера, что можно представить следующей схемой:



Образующиеся радикалы могут рекомбинировать, дополнительно разрушая непрерывную цепь сопряжения полимера. Отсутствие полос, соответствующих связям C=C и C=C в спектрах резонансного КР ПКИГД, подвергнутого длительной термической полимеризации, можно объяснить следующим образом: вследствие протекания при полимеризации вторичных процессов у таких образцов сильно нарушена система сопряжения. Они лишь слабо поглощают излучение с длиной волны, вызыва-

Зависимость конверсии КИГД от условий полимеризации

Термическая полимеризация		Радиационная полимеризация, Мрад	Конверсия, %
T°	время, ч		
105	4,5	—	10
105	10	—	37
105	13	—	55
—	—	50	15
—	—	250	44

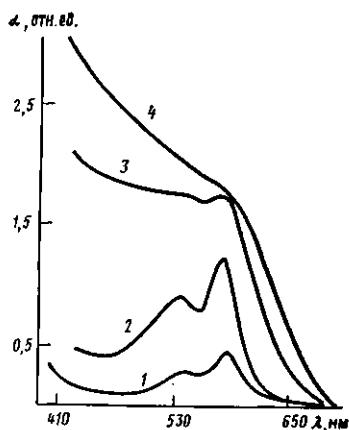


Рис. 1

Рис. 1. Электронный спектр поглощения ПКИГД в зависимости от продолжительности термической полимеризации при 105°. Продолжительность полимеризации 1 (1); 4,5 (2); 10 (3) и 14 ч (4)

Рис. 2. ЭПР-спектр ПКИГД (1), ПКФГД (2) и метилаллильного радикала (3)

вающее электронные переходы в ПДА-цепи, которое используется для снятия КР-спектров. Это должно приводить к сильному уменьшению полос, соответствующих связям C=C и C=C в таких образцах.

При возбуждении светом с длиной волны 514,5 нм КР-спектры ПКИГД, как отмытого от остаточного мономера, так и неотмытого, имеют в низкочастотной области полосы при 220, 170 и 108 см⁻¹, что соответствует молекулярному иоду, комплексу с переносом заряда (КПЗ) карбазол-иод и иону I₃⁻ соответственно. Молекулярный иод возникает в ПКИГД в результате разрыва слабой связи C—I с последующей рекомбинацией атомов иода. Молекулярный иод частично образует КПЗ с карбазольными группами полимера. Образование ионов I₃⁻, обнаруженных с помощью КР-спектроскопии, можно представить следующим образом:

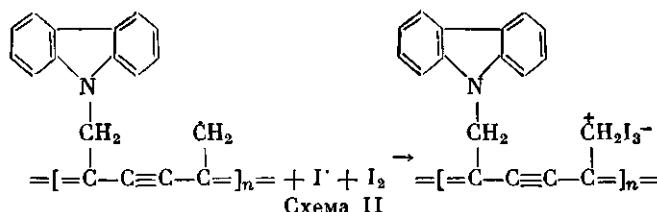


Схема II

При этом возникает катионный центр на метиленовой группе, сопряженной с полимерной цепью. Альтернативный механизм образования иона I₃⁻ может включать непосредственное взаимодействие иода с ПДА-цепью. Для выяснения механизма были изучены ЭПР-спектры ПКИГД. Если реализуется первый из описанных механизмов, то интенсивность сигнала ЭПР не должна увеличиваться с ростом конверсии, поскольку в этом случае не возникают новые парамагнитные частицы. Сигнал ЭПР в данном случае обусловливается радикалы аллильного типа, которые образуются в соответствии со схемой I. Если при образовании I₃⁻ иод непосредственно взаимодействует с полимерной цепью, то с увеличением конверсии следует ожидать роста сигнала ЭПР, так как в полимерной цепи будут образовываться катион-радикалы, а спектр ЭПР должен быть аналогичен спектрам радикальных дефектов ПДА-цепи.

На рис. 2 приведены ЭПР-спектры ПКИГД, поли-1-(9-карбазолил), 6-(N-(N'-этил)фталдиамидо)гекса-2,4-диена (ПКФГД), полученного по методике [7], и метилаллильного радикала [8]. ЭПР-спектр ПКФГД имеет вид, характерный для ПДА, и обусловлен радикальными дефектами цепи сопряжения [9]. При допировании его иодом характер спектра

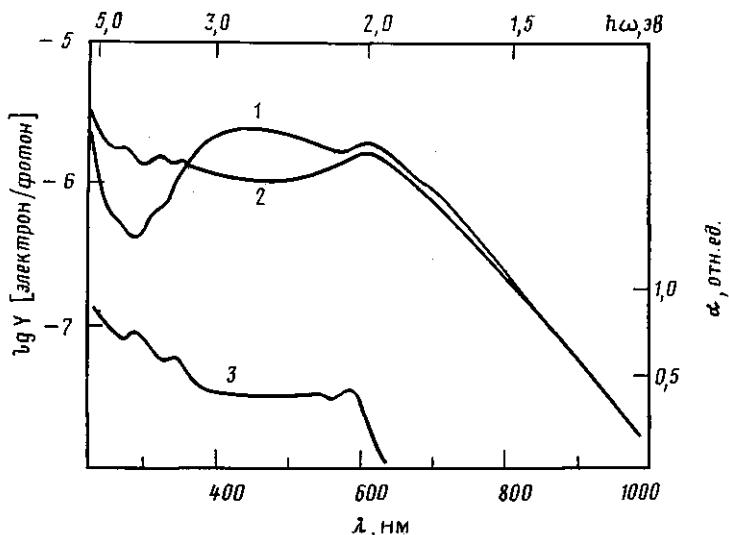


Рис. 3. Спектральные зависимости квантовой эффективности $Y(\lambda)$ поверхностной фотопроводимости на кристалле (1) и прессованном образце ПКИГД (2) при напряженности электрического поля $2,4 \cdot 10^4$ и $1,5 \cdot 10^4$ В·см $^{-1}$ соответственно. 3 – электронный спектр поглощения пленки ПКИГД. Доза облучения 250 Мрад

ЭПР не меняется. Сигнал электронного парамагнитного резонанса ПКИГД практически идентичен спектру метилаллильного радикала, и его интенсивность не зависит от конверсии начиная с 5 %. Образование I_3^- происходит, вероятнее всего, при взаимодействии иода с радикалами аллильного типа, появляющихся при разрыве C–I-связи в ПКИГД.

Спектры фотопроводимости ПКИГД измерены в ячейке поверхностного типа на кристаллах, выращенных из раствора в изопропиловом спирте, и на прессованных образцах, предварительно отмытых от выделившегося иода и мономера. Электродами служили проводящая паста «Аквадаг» или напыленное на образец серебро. Расстояния между электродами составляли $1,5 \cdot 10^{-2}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$ см. При измерениях на кристаллах электрическое поле прикладывали параллельно направлению полимерных цепей. Экспериментально измеренные спектры фототока пересчитаны в спектральные зависимости квантовой эффективности фотопроводимости $Y(\lambda)$.

Несмотря на наличие ионов I_3^- в ПКИГД, что характерно для донированного иодом полиакрилена, обладающего высокой темновой проводимостью [1], удельная темновая проводимость σ кристаллов и прессованных образцов ПКИГД существенно не отличается от величины σ, найденной для ряда недонированных ПДА [4], и составляет 10^{-12} – 10^{-13} Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$. Подобное явление можно объяснить гораздо большей локализацией катионного центра в ПКИГД по сравнению с полиакрилена (схема II), сильно затрудняющей его перемещение вдоль полимерной цепи под действием электрического поля.

Спектры квантовой эффективности фотопроводимости $Y(\lambda)$ обоих типов образцов ПКИГД (рис. 3) отличаются от изученных нами ранее спектров ПКФГД и ПКФГД, донированного иодом [5], для которых, как и для изученного в работе [10] поли-1,6-ди(9-карбазолил)гекса-2,4-диина, характерно монотонное возрастание $Y(\lambda)$ в пределах порядка в области 550–300 нм, где генерация носителей осуществляется в процессе межзонных переходов, на фоне которых появляются дополнительные максимумы в области поглощения карбазольного заместителя, выступающего в роли «внутреннего сенсибилизатора» фотопроводимости.

Спектральная зависимость $Y(\lambda)$ кристалла ПКИГД в диапазоне 240–650 нм антибатна спектру поглощения и характеризуется широким максимумом, простирающимся от 380 до 550 нм, а также минимумом при

290 нм с последующим возрастанием $Y(\lambda)$ при $\lambda < 290$ нм. Спектральное распределение $Y(\lambda)$ для прессованных образцов ПКИГД практически бесструктурно и характеризуется незначительным монотонным возрастанием $Y(\lambda)$ в УФ-области спектра, причем величина Y в этой области в несколько раз превышает соответствующее значение для кристалла. Как и в ПКФГД, допированном иодом, в ПКИГД вклад в фотопроводимость дает генерация носителей в процессе межзонных переходов и «сенсибилизационный эффект» карбазольных групп. Кроме того, при фотовозбуждении происходят процессы, связанные с образованием КПЗ карбазол-иод, т. е., во-первых, генерация носителей в полосе переноса заряда (380–450 нм) и, во-вторых, конкурентные процессы переноса электрона от донора в зону проводимости или к акцептору (300–380 нм).

Особенность спектрального распределения $Y(\lambda)$ кристалла ПКИГД объясняется присущей ему относительно небольшой степенью конверсии мономера (таблица), с одной стороны, и различием в скорости концентрационной рекомбинации фотоносителей заряда на поверхности и в объеме кристалла, с другой.

В кристалле ПКИГД, по аналогии с ранее изученными ПДА [5, 10], в спектральной области 240–380 нм фотоносители рождаются преимущественно в результате межзонного поглощения, обусловленного полимерной цепью, и инжекции носителей карбазольными группами. Поэтому низкое содержание полимера, а значит и низкое количество квантов, поглощенных образцом в данных процессах, приводит к уменьшению величины Y в этой области в кристалле в сравнении с прессованными образцами ПКИГД, где содержание полимера составляет 100 %. Наличие молекулярного иода в кристалле, образующего КПЗ с карбазольными заместителями полимерной цепи, также уменьшает величину Y (как и в ПКФГД), вследствие появления конкурирующего с переносом электрона от донора в зону проводимости процесса переноса электрона на молекулярную орбиталь иода с образованием D^+A^- -состояний через стадию взаимодействия синглетных экситонов D^* с нейтральными молекулами А. Антибатность спектров $Y(\lambda)$ и коэффициента поглощения в области 240–380 нм обусловлена высокой степенью рекомбинации на поверхности, где концентрация структурных дефектов и примесей, выступающих как центры рекомбинации, особенно велика.

Появление широкого максимума в спектре $Y(\lambda)$ кристалла ПКИГД в области 380–500 нм, где свет поглощается в объеме образца, характерно для объемных процессов фотогенерации, когда роль рекомбинации на поверхности мала. Учитывая тот факт, что использованный нами «внутренний» способ допирования приводит к созданию в объеме кристалла молекулярного иода, способного образовывать КПЗ с карбазольными группами полимера, а полосы поглощения КПЗ карбазол-иод (380–450 нм) располагаются в спектральной области 380–550 нм, можно предположить, что основными механизмами фотогенерации в этой области могут быть образование носителей из D^+A^- -состояний в результате прямого оптического поглощения в полосе переноса заряда.

В прессованных образцах ПКИГД с высоким содержанием полимера процессы фотогенерации протекают в тонком приповерхностном слое. Большое количество присущих прессованному образцу дефектов структурного происхождения приводит к тому, что большинство носителей заряда, фотогенерированных в прессованных образцах ПКИГД, оказывается захваченным на глубоких ловушках. Подтверждением этому может служить значительное время спада фототока, составляющее ~4–5 мин. Кроме того, при отмывании образцов от мономера происходит частичное разрушение КПЗ и вымывание иода растворителем, что вызывает уменьшение влияния процессов, связанных с наличием молекулярного иода в образце, на величину Y . Этим и объясняется сглаженность спектральной зависимости $Y(\lambda)$ прессованных образцов.

На всех образцах ПКИГД в длинноволновой области спектральной кривой $Y(\lambda)$ ($\lambda > 600$ нм) имеется широкий максимум, положение которого меняется от образца к образцу, зависит от направления сканирова-

ния по длине волны возбуждающего света и не зависит от содержания иода в образце. Из литературы известно [11], что подобный максимум наблюдается в полифенилацетилене, допированном хлоранилом, и он связан с фотогенерацией носителей путем взаимодействия возбужденных состояний полимерной цепи с нейтральными молекулами акцептора. Полученные нами данные показывают, что длинноволновый максимум в ПКИГД не связан с таким процессом, а обусловлен скорее прямой ионизацией примесей на дефектах структурного происхождения и освобождением носителей из предварительно заполненных ловушек вследствие прямого поглощения ими квантов длинноволнового света. Отсутствие процессов фотогенерации, связанных со взаимодействием молекулярного иода с возбужденными состояниями полимерной цепи в ПКИГД, обусловлено, вероятно, тем, что молекулы иода, находящиеся близко к полимерной цепи, образуют ионы I_3^- в соответствии со схемой II. Оставшийся молекулярный иод, находящийся далеко от полимерных цепей, не может принимать участие в процессах фотогенерации, обусловленных взаимодействием с возбужденными состояниями полимерных цепей. В связи с нетрадиционным методом допирования, описанным в данной статье, следует отметить работу [12], где был получен полимер с химически связанным донатором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fincher C. R., Ozaki M., Heeger A. J., Macdiarmid A. G.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 4140.
2. *Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R. R., Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W.* // Chem. Rev. 1982. V. 82. № 2. P. 209.
3. *Kazunori Se, Hiroshi Ohuma, Tadao Kotaka* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 10. P. 1581.
4. *Sakamoto M., Wasserman B., Dresselhaus M. S., Whek G. E., Elman B. S., Sandman D. J.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 8. P. 2788.
5. Фомин С. М., Стасю А. И. // Тез. докл. Конф. молодых ученых БФ АН СССР. Уфа, 1987. С. 14.
6. *Yee K. C., Chance R. R.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 3. P. 431.
7. Фомин С. М., Флерова А. Н., Булгаровская И. В., Возжениников В. М., Заводник В. Е., Козлова Н. В., Герасимов Г. Н., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 406.
8. *Maas K. A., Volman D. H.* // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. № 7. P. 1202.
9. *Bloor D., Ando D. J., Preston F. H., Stevens G. C.* // Chem. Phys. Letters. 1974. V. 24. № 2. P. 407.
10. *Lochner K., Bassler H., Sebastian L., Weiser G., Wegner G., Enkelman V.* // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 78. № 2. P. 366.
11. Кадыров Д. И., Кольцова Л. С., Соколик Н. А., Франкевич Е. Л., Чайсер М. Г. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 7. № 1. С. 68.
12. Гейдерих М. А., Кубасова Н. А., Карпачева Г. П., Мавренкова Г. В., Давыдов Б. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 674.

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

Поступила в редакцию
15.02.88

**S. M. Fomin, A. I. Stash, G. N. Gerasimov, I. V. Bulgarovskaya,
V. M. Vozzhenikov, N. V. Kozlova, E. N. Teleshov**

SYNTHESIS OF 1-(9-CARBAZOLYL), 6-IODOHEXA-2,4-DIINE, POLYMERIZATION AND PROPERTIES OF FORMED POLYMER

Summary

The new diacetylene monomer – 1-(9-carbazolyl), 6-iodohex-2,4-diine has been synthesized and its polymerization in the solid state has been studied. The «ene-ene» structure of the polymer is shown. In the course of polymerization iodine is splitted out resulting in «internal» doping of the polyconjugated system with formation of radical and ionic states. Photoconducting properties of obtained polymer have been studied. The mechanisms of photogeneration are related with chemical structure of a polymer.