

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗУЛЕНА И ПОЛИМЕРНЫХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЗУЛЕНОВЫЕ ЦИКЛЫ

Курик М. В., Кикоть Г. С., Щербакова И. М.,
Иткин Е. М., Черкашин М. И.

Многие полимерные материалы обладают сравнительно высокой фоточувствительностью в различных областях спектра и поэтому являются электронными органическими фотополупроводниками [1]. Для увеличения фоточувствительности полимерных фотополупроводников, изменения области спектральной чувствительности их часто сенсибилизируют путем введения различных низкомолекулярных и полимерных соединений, например красителей. Наибольшее внимание в настоящее время уделяется изучению фотоэлектрических свойств поли-N-винилкарбазола (ПВК), сенсибилизированного различными органическими молекулами [2]. Интересно рассмотреть возможность использования в качестве сенсибилизаторов ПВК различных производных азулена, низкомолекулярных и полимерных.

Азулен принадлежит к неальтернатной π-электронной системе атомов [3] и обладает рядом специфических электронных свойств [4]. Можно предположить, что введение азулена или его производных в полимерную матрицу типа ПВК приводит к созданию новых фоточувствительных систем. Принципиальной проблемой является также выяснение влияния на ту же матрицу полимерных соединений, химически связанных с азуленоными циклами через азогруппу $-N=N-$, например поли [4-(азулен-1-илazo)фенилвинилена] или поли [4-(азулен-1-ил-азо)стирола].

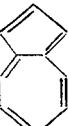
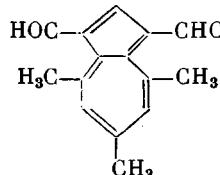
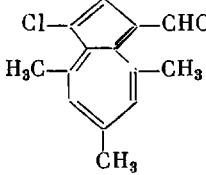
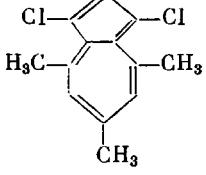
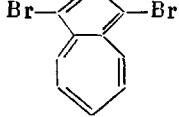
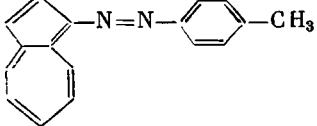
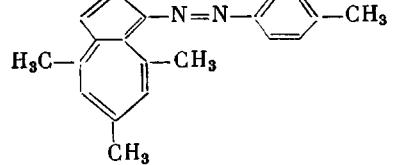
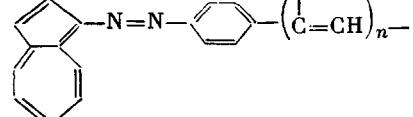
Сравнительное исследование оптических спектров азулена и его производных, в том числе упомянутых полимерных азосоединений (таблица) в твердой полимерной матрице (ПВК), позволяет проследить закономерности влияния молекулярной структуры на электронную структуру вещества.

Образцы исследовали в виде пленок, полученных путем полива 1%-ного раствора вещества в матрице на кварцевую подложку. В качестве матрицы использовали ПВК типа Лувикац, растворителем служил хлороформ. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Положения электронных полос в спектрах поглощения для всех изученных соединений приведены в таблице. Как следует из таблицы, для простых замещенных азулена изменения, происходящие в распределении электронной плотности при введении различных заместителей, качественно коррелируют с наблюдаемыми изменениями в оптических переходах. Так, введение заместителей в положения 1, 3, 4, 6, 8 молекулы азулена существенно влияет на электронную структуру соединения. Особенно чувствительны к изменениям замещения в положения 1 и 3, где находится наибольшая электронная плотность. Эти изменения в спектрах зависят от характера заместителей. Так, например, введение электроноакцепторных заместителей (формильная и азогруппа (таблица, соединения 2, 3, 6–11)) приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения, а введение электронодонорных заместителей (галоиды, соединения 4, 5) – к батохромному сдвигу.

В спектрах поглощения арилазоазуленов, снятых в твердой полимерной матрице и в растворах, наблюдаются некоторые различия. Количества полос поглощения для твердого состояния уменьшаются.

**Положение максимумов полос поглощения производных азулена
в зависимости от заместителей**

Образец, №	Соединение	Длина волны λ , нм
1		340, 540, 573, 587, 630, 660, 690
2		365, 395, 495
3		365, 510
4		590
5		570, 670
6		445, 540
7		445, 550
8		430

Образец, №	Соединение	Длина волны λ , нм
9		430
10		450, 540
11		430

Сравнение спектров 1-(*n*-толилазо)азуленов со спектрами поли[4-(азулен-1-ил-азо)фенилвинилена] и поли[4-(азулен-1-ил-азо)стирола] показывает, что их электронные структуры практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что наличие полимерной цепи существенно не влияет на поглощение. Следовательно, при введении низкомолекулярных и высокомолекулярных азосоединений в матрицу ПВК молекулярная ориентация в матрице такая, что электронная структура определяется в первую очередь *n*-арил-азоазуленовой частью молекулы.

Измерение фоточувствительности соединений в полимерных пленках электрофотографическим способом показало, что эти соединения обладают небольшой фотопроводимостью по сравнению с сенсибилизованным ПВК и тринитрофлуореноном. Дальнейшие исследования, направленные на повышение фоточувствительности материала поли[4-(азулен-1-ил-азо)фенилвинилена] путем совершенствования технологии получения слоев, оптимизации соотношения компонентов представляет интерес, так как это поможет создать новый органический фотополупроводник.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поуп М., Свенберг Ч. // Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 2. М., 1986. С. 462.
2. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. // Сенсибилизованный фотоэффект. М., 1980. С. 384.
3. Хельброннер Е. // Небензоидные ароматические соединения. М., 1963. С. 176.
4. Coulson C. A., Lonquette-Higgins H. C. // Rev. Scient. Instrum. 1947. V. 85. № 3. P. 929.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.VII.1988