

УДК 541.64.547.86

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Н. Ф. Зализная, В. В. Боровков, Б. Э. Давыдов, Г. В. Мавренкова, Г. П. Карпачева,  
А. Ю. Крюков, Е. Б. Хайлова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 02.04.92 г.

На основе полипропаргиламина синтезированы полисопряженные системы, содержащие звенья дейтеропорфирина в боковых заместителях. Получены растворимые полимеры с различным содержанием порфириновых фрагментов и  $M_n = (3 - 4) \times 10^3$ . Исследование электрофизических свойств порфиринсодержащих полимеров показало, что они имеют достаточно высокую фотоэлектрическую чувствительность.

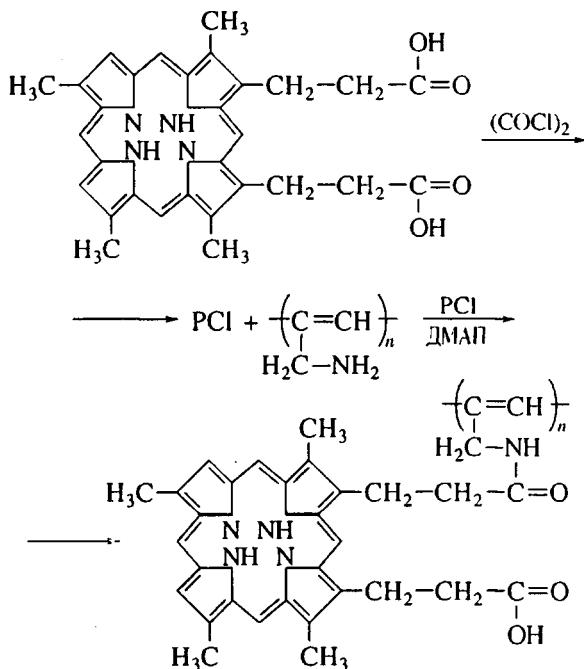
Настоящая работа относится к области создания на основе полимеров с сопряженными связями (ППС) материалов для преобразователей солнечной энергии в электрическую. При создании твердотельных фотопреобразователей все большее внимание исследователей в последнее десятилетие привлекают ППС [1]. Это обусловлено возможностью химического регулирования как структурных и физико-химических характеристик, так и электрофизическими свойств.

Необходимыми условиями появления фотовольтаического эффекта являются генерация под действием света заряженных носителей тока и их разделение во внутреннем электрическом поле барьера Шоттки, возникающего на границе раздела полимера с металлом.

Для увеличения квантового выхода носителей тока и расширения области спектральной чувствительности в работе использовали принципы, лежащие в основе фотосинтеза. Как известно, первым звеном последовательностей реакций фотосинтеза является создание под действием света состояний с разделенными зарядами. Этот процесс включает три этапа: возбуждение электрона под действием света, перенос его к акцептору и локализация на последнем. Существенно, что каждый из этих этапов обеспечивается определенными химическими структурами [2].

Исходя из изложенного, нами синтезированы ППС, содержащие звенья порфирина в боковых заместителях. В таких полимерах функцию поглощения энергии осуществлял дейтеропорфирин (ДП-IX) – аналог хлорофилла, функцию переноса электрона – полисопряженная система, а для акцептирования последнего создавали барьер Шоттки на поверхности контакта ППС с металлом с низкой работой выхода (Al). В качестве ППС ис-

пользовали полипропаргиламин (ППА), полученный по методике [3]. Модификацию ППА осуществляли путем присоединения хлорангидрида дейтеропорфирина по аминогруппам полипропаргиламина



(ДМАП – диметиламинопиридин, Р – порфирин).

Хлорангидрид порфирина получали взаимодействием порфирина с оксалилхлоридом в среде хлористого метиlena при комнатной температуре. Для изменения степени прививки ДП-IX на полимер и подбора оптимальных условий синтеза варьировали соотношением компонентов (начальное молярное соотношение ДП-IX к полимерному звену изменяли от 0.12 до 2.00). Максимальный выход полимера – 50% при соот-

ношении 0.12. Синтезированные полимеры представляют собой окрашенные продукты, растворимые в полярных средах; молекулярная масса  $\bar{M}_n = (3 - 4) \times 10^3$ .

Структура полученных порфиринополимеров (ПОРП) подтверждена УФ- и ИК-спектрами. УФ-спектр ПОРП представляет собой суперпозицию спектров порфирина и полимера (ППА):  $\lambda$ , нм: 260, 310, 395, 495, 529, 565, 620 [4]. В ИК-спектрах ПОРП присутствуют характерные для полиеновой цепи полосы в области 1600 - 1610  $\text{cm}^{-1}$ , а также полосы 3300  $\text{cm}^{-1}$ , ответственные за валентные колебания связи N-H и полоса в области 1695  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная наличием связи C=O в полимерах.

Исследование электрофизических свойств ПОРП показало, что их темновая проводимость увеличилась лишь на 2 порядка по сравнению с исходным ППА и составила, как показано в таблице,  $\sigma = 2.6 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Однако необходимо отметить, что ПОРП обнаружили достаточно высокую фотоэлектрическую чувствительность, о чем свидетельствуют высокие значения отношения фототока  $I_\Phi$  к темновому  $I_t$ , равные 56 ( $\lambda = 240 \text{ нм}$ ) и 71 ( $\lambda = 520 \text{ нм}$ ) (таблица). Этот факт свидетельствует, по-видимому, о значительном увеличении в рассматриваемой системе концентрации фотогенерированных носителей тока и уменьшении роли процессов рекомбинации. Следует подчеркнуть, что подобные эффекты не наблюдаются при механическом смешении ППА и ДП-IX.

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики ПОРП при освещении. Определенные из рисунка значения тока короткого замыкания и потенциала разомкнутой цепи составляют  $I_{k3} = 3.4 \times 10^{-10} \text{ A}/\text{см}^2$  и  $U = 0.42 \text{ В}$ . Полученные нами значения эффективности преобразования энергии пока оказались низкими ( $\eta \sim 1\%$ ), что связано, по-видимому, с несовершенством перехода ПОРП-Al и условий работы. Однако высокие значения отношения  $I_\Phi/I_t$  позволяют надеяться на существенное повышение эффективности преобразования энергии путем

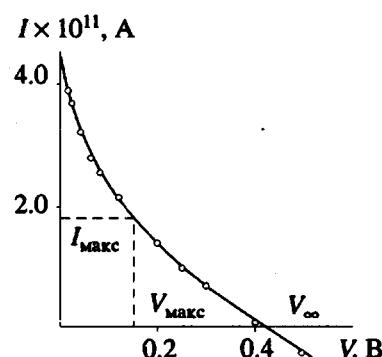


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики ПОРП.

подбора режима работы фотовольтаических ячеек на основе перехода ПОРП-металл.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пропаргиламин квалификации х.ч. (Швейцария). ДП-IX получали по методике Фишера [5] из протогемина. Растворитель очищали по способу [6]. ДП-IX суспендировали (0.18 ммолей) в 10 мл хлористого метилена, добавляли оксалилхлорид (0.2 ммоля) и перемешивали 1.5 ч при 20°C, растворитель удаляли. Остаток сушили в вакууме, затем растворяли в хлороформе и по каплям в течение 1 ч прибавляли к раствору ППА с добавлением небольших количеств пиридина и ДМАП. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, выливали в подкисленную воду, экстрагировали хлороформом, экстракт промывали 2%-ным раствором HCl до полного удаления непрореагировавшего ДП-IX, затем промывали водой. Хлороформ удаляли, а полимер сушили в вакууме над пентоксидом фосфора и парафином.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Shimadzu IR-435", УФ-спектры – на спектрофотометре "Shimadzu UV-240". Для измерения электропроводности пленки полимеров получали поливом на кварцевые подложки с полупрозрачными электродами из никрома типа "змейка". В первом случае в качестве второго электрода использовали вакуумно-напыленные полупроз-

Таблица 1. Фотоэлектрические свойства ПОРП

| Полимер | $d, \text{ мкм}$ | $\sigma \times 10^{12}, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ | $I_t \times 10^{11}, \text{ А}$ | $\lambda, \text{ нм}$ | $I_\Phi \times 10^9, \text{ А}$ | $S^{**} \times 10^5, \text{ А/Вт}$ | $K_\Phi = \frac{I_\Phi}{I_t}$ |
|---------|------------------|--|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| ППА     | 0.1              | 1.1  |                                 |                       |                                 |                                    |                               |
| ПОРП*   | 0.1              | 260  | 9.7                             | 420                   | 5.2                             | 7.55                               | 56                            |
|         |                  |  | 9.7                             | 520                   | 6.9                             | 9.86                               | 71                            |

\* Получен при соотношении ДП-IX : ППА = 0.12.

\*\* Фоточувствительность.

рачные электроды из Au, Ag, Al. Фототок регистрировали электрометрическими усилителями. Источником излучения служила ксеноновая лампа мощностью 500 Вт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлева Т.С., Ванников А.В. // Итоги науки и техники. 1991. Т. 28. С. 99.
2. Clayton Roderick K. Photosynthesis. Cambridge, 1984.
3. Стоцкая Л.Л., Серебряников В.С., Карпачева Г.П., Крапивин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1653.
4. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1985.
5. Falk T.P. Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier, 1964.
6. Weissberger A., Proskauer E.S. Organic Solvents. New York: Interscience publish, 1955.

## Preparation and Properties of Porphyrin-Containing Polymers

N. F. Zaliznaya, V. V. Borovkov, B. E. Davydov, G. V. Marenkova, G. P. Karpacheva,  
A. Yu. Kryukov, and E. B. Khailova

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract** – Polyconjugate systems that contain units of deuteroporphyrin in side substitutes were synthesized on the basis of polypropargylamine. Soluble polymers with different contents of porphyrin fragments and  $M_n = (3 - 4) \times 10^3$  were prepared. The studies of electrophysical properties of the polymers that contain porphyrin showed that they have sufficiently high photoelectric sensitivity.