

УДК 541(64+14).547.245

СИНТЕЗ НОВЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАЛИЦИЛИДЕНАЗОМЕТИНОВ¹

© 2008 г. А. Г. Иванов*, Н. М. Геллер*, Е. Л. Александрова**,
А. В. Грибанов*, В. В. Шаманин*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 30.07.2007 г.

Принята в печать 26.02.2008 г.

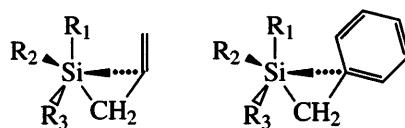
Синтезированы светочувствительные кремнийсодержащие полисалицилиденазометины. Показано, что в полимерах осуществляется внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие валентных оболочек атомов кремния и азота, что приводит к возникновению полисопряжения по “неклассическому” механизму. Приведены результаты исследований фото- и электрофизических свойств синтезированных полимеров. Введение в структуру полимера кислородной связь способствует увеличению светочувствительности и квантового выхода фотогенерации носителей заряда и практически не влияет на электропроводящие свойства полимеров.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных синтезу и исследованию структуры пяти- и шестичленных Si-содержащих комплексов, в которых атомы кремния координационно связаны с атомами азота [1]; такие комплексы получают, например, по реакции хлорсиланов с различными органическими полидентантными лигандами, типа salen (N,N' -этилен-бис-(салицилиденимин)) [2], производными гидразина и ацилимида [3–7].

На основании характеристик и данных по синтезу низкомолекулярных комплексов, а также Ce- и Zr-содержащих полизометинов [8–11] мы полагали, что замена моносалицилиденазометинов на тетрасалицилиденазометины позволит синтезировать кремнийорганические полимеры, содержащие помимо четырех эквивалентных ковалентных силоксановых связей дополнительно четыре внутримолекулярных шестичленных цикла, образующихся в результате донорно-акцепторного взаимодействия валентных $3d$ -орбиталей кремния с неподеленными электронными парами

атомов азота. Именно синтезу таких полимеров и исследованию возможности участия вакантных $3d$ -орбиталей кремния в специфических внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействиях посвящена настоящая работа.

Следует отметить, что вакантные орбитали валентной оболочки атома кремния активно участвуют во внутримолекулярном β -комплексообразовании (гомосопряжении) с π -системами в аллильных [12] и бензилиденовых [13] фрагментах кремнийорганических соединений, при этом в рассматриваемом донорно-акцепторном β -взаимодействии атом кремния выступает в роли акцептора:



И только лишь гомосопряжением можно объяснить природу известного β -эффекта кремния [14] и наличие полупроводниковых свойств у несопряженных регулярных элементоорганических полимеров особого строения, т.е. у так называемых полигомосопряженных полимеров [15, 16].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии наук о материалах РАН по программе “Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов” (координатор – акад. Ю.А. Золотов).

E-mail: alexey.ivanov@bk.ru (Иванов Алексей Геннадьевич).

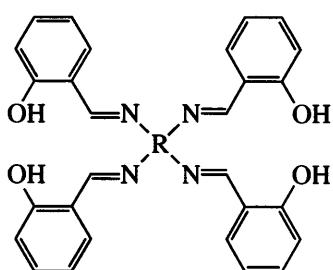
Характеристики мономеров и полимеров

| Полимер | УФ-спектр, нм | ИК-спектр, см ⁻¹ | Спектр ЯМР ¹ H, м.д. | $S_{0,1}^n$, лк ⁻¹ с ⁻¹ | η | $\sigma_{уд}$, См/см | M_n |
|---------|-------------------------|--|---|--|--------|-----------------------|-------------------|
| ТСДФЭ | 230, 263, 355, 395 | 3350–2994 (OH), 1614 (C=N), 1580 (C _{ap} –C _{ap}) | 10.3 (OH), 8.5 (HC=N), 6.9–7.6 (C _{ap} –H) | — | — | — | — |
| ПТСДФЭ | 236, 289, 314, 375, 455 | 1610 (C=N), 1597 (C _{ap} –C _{ap}), 1110 (Si–O) | 9.3 (HC=N) 6.9–7.6 (C _{ap} –H) | 1.5×10^{-2} | 0.15 | 10^{-3} | 1.1×10^4 |
| ТСДФ | 235, 285, 325, 395 | 3400–2950 (OH), 1613 (C=N), 1583 (C _{ap} –C _{ap}) | 10.1 (OH), 8.7 (HC=N), 6.9–7.7 (C _{ap} –H) | — | — | — | — |
| ПТСДФ | 230, 295, 315, 370, 467 | 1606 (C=N), 1596 (C _{ap} –C _{ap}), 1110 (Si–O) | 9.5 (HC=N), 6.9–7.6 (C _{ap} –H) | 4.8×10^{-3} | 0.06 | 10^{-2} | 8×10^3 |

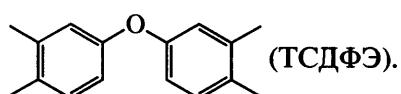
Примечание. $S_{0,1}^n$ – интегральная светочувствительность, η – квантовой выход фотогенерации носителей заряда, $\sigma_{уд}$ – удельная электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе полимеров в качестве сомономеров использовали N,N',N'',N'''-тетрасалицилиден-3,3',4,4'-тетрааминодифенил (ТСДФ) и N,N',N'',N'''-тетрасалицилиден-3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир (ТСДФЭ) общей формулы



где $R =$ (ТСДФ) и



Мономеры получали по реакции Шиффа взаимодействием салицилового альдегида с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилом и 3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиром при мольном соотношении альдегид : тетраамин, равном 4 : 1. Продукты очищали осаждением продуктов синтеза из раствора в толуоле в петролейный эфир; характеристики полученных соединений приведены в таблице. Тетрахлорсилан ("Вектон", 98%) очищали перегонкой (температура кипения 57°C).

Синтез ПТСДФ

К перемешиваемому раствору 3.76 г (0.006 моля) ТСДФ в 15 мл ДМФА прибавляли 1.01 г (0.006 моля) тетрахлорсилана. Реакцию проводили в инертной среде (сухой аргон) в течение 8 ч, после чего реакционную смесь упаривали в роторном испарителе и сухой остаток растворяли в метаноле. Полимер выделяли высаждением метанольного раствора в диэтиловый эфир. Выход продукта 3.72 г (94%).

Синтез ПТСДФЭ

Синтез полимера осуществляли по описанной выше методике, используя в качестве сомономеров ТСДФЭ и тетрахлорсилан. Выход продукта 3.93 г (98%).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Элементный анализ проводили на LECO CHNS(O)-932, результаты анализа соответствуют рассчитанным значениям.

Спектры ЯМР ¹H растворов сомономеров и полимеров (4–5 мас. %) в дейтерированном ДМФА регистрировали на ЯМР-спектрометре "Bruker Avance 200" на частоте 200 МГц. УФ-спектры записывали на спектрофотометре СФ-2000 в растворе метилового или изопропилового спирта в диапазоне длины волн 200–700 нм. ИК-спектры сомономеров и полимеров снимали в таблетках с КBr на Фурье спектрометре "Vertex"

фирмы "Brucker". Отнесение полос поглощения проводили с учетом литературных данных [9–11].

ЭПР-спектры полимеров получали на частоте 35 ГГц при варьировании магнитного поля в широких пределах.

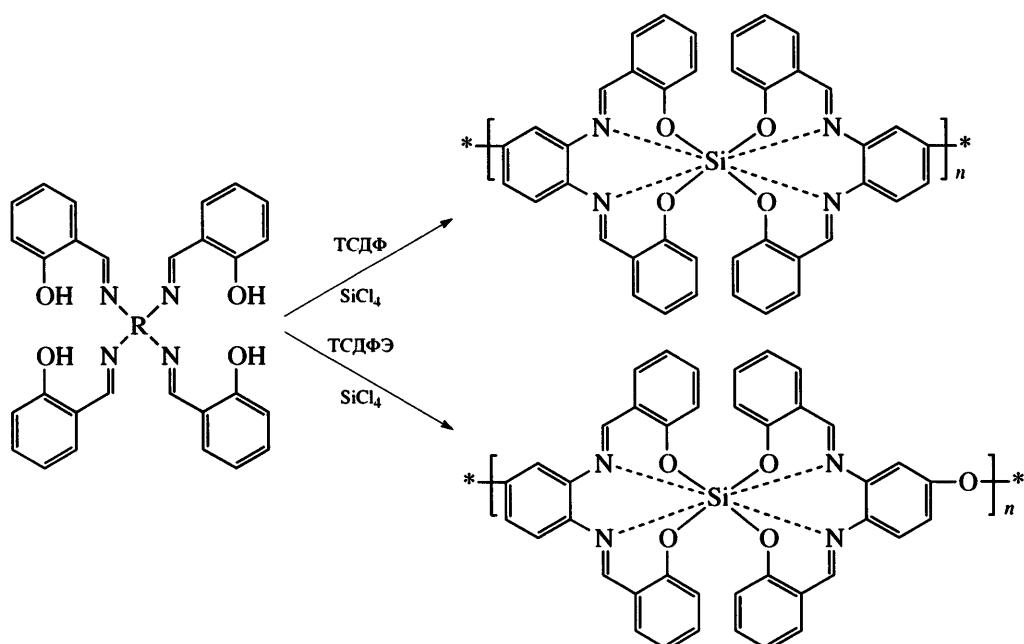
Среднечисленные значения молекулярной массы и степени полимеризации полимеров оценивали методом ЯМР-спектроскопии по содержанию остаточных концевых гидроксильных групп.

Измерение спектральной светочувствительности $S_{0,1}$ и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η выполняли в электрофотографическом режиме по методикам [17, 18] в области 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2–1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала при $T = 300$ К.

Светочувствительность $S_{0,1}$ определяли по критерию спада потенциала поверхностного слоя V на 10% от начальной величины, т.е. $\Delta V/V = 0.1$. Интегральную светочувствительность $S_{0,1}^{\text{u}}$ измеряли при освещении образца галогеновой лампой КГМ-300 (мощность 300 Вт). Для измерения $S_{0,1}$, $S_{0,1}^{\text{u}}$ и η образцы наносили методом центрифугирования из 25–35%-ного раствора на стеклянные подложки с проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез политетрасалицилиденазометинов (ПТСДФ и ПТСДФЭ) проводили методом поликонденсации салицилиденовых производных тетрааминов (ТСДФ и ТСДФЭ) с тетрахлоридом кремния при мольном соотношении 1 : 1 по схеме



Основными факторами, определяющими выход продукта и его ММ, в первую очередь являются условия поликонденсации, т.е. стехиометрическое соотношение сомономеров, выбор растворителя и концентрации мономеров, а также температурного режима. В качестве растворителя мы использовали ДМФА, который хорошо растворяет исходные мономеры и образующийся полимер, а также может служить акцептором вы-

деляющегося в процессе реакции хлористого водорода.

Исходя из данных по синтезу координационных низкомолекулярных Si-комплексов [19–22], получаемых взаимодействием моносалицилиденовых производных аминов и галогенидов кремния, на первом этапе в качестве Si-содержащего сомономера мы выбрали SiCl_4 . Поскольку хлорсиланы являются высоко реакционноспособными

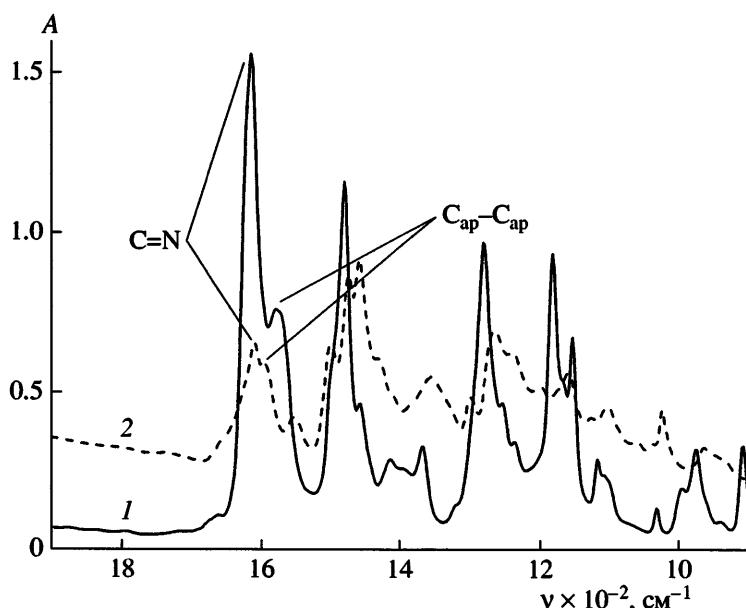


Рис. 1. ИК-спектры ТСДФЭ (1) и ПТСДФЭ (2).

соединениями, реакцию поликонденсации проводили при 20–25°C, чтобы исключить возможные побочные процессы.

Дополнительно протеканию реакции поликонденсации способствует донорно-акцепторное взаимодействие $N \rightarrow Si$, в результате которого образуется устойчивый шестичленный цикл.

Так как растворы полимеров представляют собой интенсивно окрашенные жидкости, определение ММ методом динамического светорассеяния оказалось невозможным. Для оценки среднечисленных значений ММ нами был использован метод спектроскопии ЯМР 1H . Молекулярную массу оценивали по соотношению интегральной интенсивности полос концевых групп OH (10.5 м.д.) к интегральной интенсивности полос азометиновых (9.2 м.д.) или фенильных групп (7.0–8.4 м.д.). Значения ММ приведены в таблице.

Согласно литературным данным, в случае низкомолекулярных комплексов в ИК-спектрах наблюдаются отчетливые сдвиги максимумов полос поглощения и для молекулы донора, и для молекулы акцептора [23]. При этом частоты колебаний донора смещаются в коротковолновую, а акцептора – в длинноволновую область. Также изменяется интенсивность полос поглощения. В спектрах ЯМР сигналы электронодонора сдвигаются в более слабое поле [24]. В нашем случае

наиболее сильных изменений следовало ожидать в области полос поглощения азометиновой группы, поскольку она непосредственно участвует в образовании координационной связи.

В ИК-спектрах исследованных образцов обращает на себя внимание изменение соотношения интенсивностей полос валентных колебаний азометиновых групп ($C=N$) и ароматических колец ($C_{ap}-C_{ap}$), оно уменьшается в 2 раза при переходе от мономера к полимеру. Также наблюдается небольшое смещение этих полос (рис. 1).

По величине хим. сдвига сигнала протона азометиновой группы в спектрах ЯМР 1H можно сделать вывод о наличии внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. В спектрах имеет место нехарактерное для протона азометиновой группы положение сигнала в области 9.2 м.д. (для различных азометиновых групп положение этого сигнала обычно находится в интервале 8.3–8.9 м.д.); это подтверждает существование значительного донорно-акцепторного взаимодействия между неподеленными электронными парами атомов азота и свободными d -орбиталями атомов кремния, которое и приводит к сдвигу сигнала азометинового протона в слабое поле (на ~1 м.д.).

Наличие внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия с переносом заряда

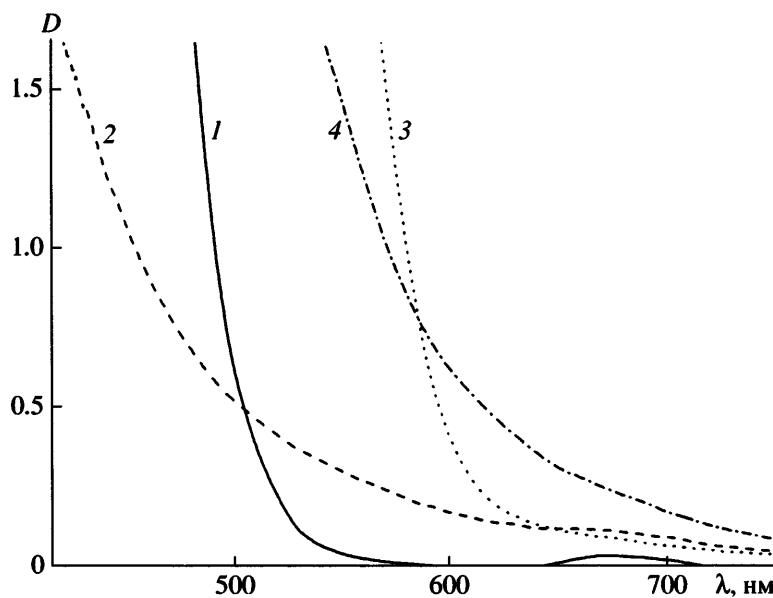


Рис. 2. УФ-спектры ТСДФ (1), ТСДФЭ (2), ПТСДФ (3) и ПТСДФЭ (4).

подтверждают и данные ЭПР-спектроскопии. В ЭПР-спектрах полисалицилиденазометинов появляется узкая одиночная линия с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, что свидетельствует о существовании в полимерах делокализованных электронов, возникающих благодаря образованию внутримолекулярных комплексов с переносом заряда и формированию “неклассического” полисопряжения.

На образование системы “неклассического” полисопряжения вдоль полимерной цепи указывает и значительный батохромный сдвиг (50–

70 нм), сопровождаемый гиперхромным эффектом, наблюдаемый в УФ-спектрах $D(\lambda)$ при переходе от мономеров к полимеру (рис. 2).

Суммируя полученные спектральные данные, можно сделать однозначный вывод о том, что в синтезированных полимерах существует внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие валентных оболочек атомов азота и кремния.

Максимальные значения светочувствительности $S_{0,1}$ ($S_{0,1} \sim \alpha\eta$, где α – коэффициент поглощения, η – квантовый выход фотогенерации носителей заряда (свободных электронов)) характерны для ПТСДФЭ ($S_{0,1}'' \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$). На рис. 3 приведена спектральная светочувствительность $S_{0,1}$ полимеров. Видно, что полосы $S(\lambda)$ коррелируют с $D(\lambda)$, однако первые смещены в длинноволновую область по сравнению с $D(\lambda)$ и менее четко выражены.

$S_{0,1}''$ для ПТСДФ составляет $4.8 \times 10^{-3} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что при практически одинаковых спектрах $D(\lambda)$ свидетельствует о различной эффективности фотогенерации носителей заряда для изучаемых полимеров. Для ПТСДФ квантовый выход $\eta \approx 0.06$, а для ПТСДФЭ ≈ 0.15 . Полученные значения квантового выхода фотогенерации заряда η находятся на уровне величин, характерных для метал-

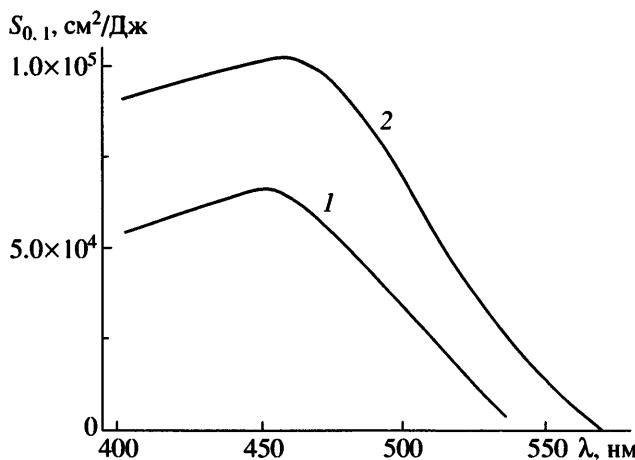


Рис. 3. Спектральная светочувствительность ПТСДФ (1) и ПТСДФЭ (2).

лоорганических комплексов, азотсодержащих ароматических и сопряженных полимеров [25].

Более высокий квантовый выход фотогенерации носителей заряда η и, следовательно, более высокое значение интегральной светочувствительности ПТСДФЭ по сравнению с ПТСДФ, по-видимому, обусловлены наличием в ПТСДФЭ шарнирного атома кислорода, благоприятствующего (как и в случае ЖК-полимеров) формированию более упорядоченных надмолекулярных структур. Безусловно, природа обсуждаемого эффекта не совсем ясна и требует дополнительного изучения.

Оцененные в результате изучения вольтамперных характеристик значения удельной электропроводности для ПТСДФ и ПТСДФЭ изменяются в диапазоне 10^{-9} – 10^{-6} См/см, что соответствует величинам, характерным для "классических" полимерных полупроводников (полипиррол, полианилин, политиофен, полифениленвинилен и др. [26]). Допирование синтезированных полимеров йодом, как и для указанных выше "классических" полимеров, приводит к возрастанию электропроводности для синтезированных нами полимеров до 10^{-3} – 10^{-4} См/см.

Экспериментальные данные показывают, что в кремнийсодержащих полисалицилиденазометинах благодаря наличию донорно-акцепторного взаимодействия валентных оболочек атомов кремния и азота происходит образование множественных комплексов с переносом заряда N—>Si, за счет которых в материале формируется система "неклассического" полисопряжения. Синтезированные пленкообразующие кремнийорганические полупроводники, будучи светочувствительными материалами, могут представлять интерес для современной оптоэлектроники.

Авторы выражают глубокую признательность Л.А. Шибаеву, О.А. Андреевой и Э.Е. Томашевскому за проведение спектральных измерений и плодотворное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rappoport Z., Apeloig Y. *The Chemistry of Organic Silicon Compound*. New York: Wiley, 1998.
2. Much F., Haberecht J., Bochme U., Roewer G. // *Monatshefte Chem.* 1999. V. 130. № 2. P. 117.
3. Kalikhman I., Krivonos S., Ellern A., Kost D. // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 24. P. 5073.
4. Agustin D., Rima G., Gornitzka H., Barrau J. // *J. Organomet. Chem.* 1999. V. 592. № 1. P. 1.
5. Kost D., Kalikhman I. // *Adv. Organometallic Chem.* 2004. V. 50. P. 1.
6. Kost D., Kalikhman I., Raban M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 46. P. 11512.
7. Kalikhman I., Gostevskii B., Sivaramakrishna A., Kocher N., Stalre D., Kost D. // *J. Organometallic Chem.* 2003. V. 686. № 2. P. 202.
8. Archer R.D. // *Inorganic and Organometallic Polymers*. New York: Wiley, 2001.
9. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. *Макромолекулярные металлохелаты*. М.: Химия, 1991.
10. Chen H., Archer R.D. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 5. P. 1609.
11. Chen H., Archer R.D. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 6. P. 1957.
12. Осадчев А.Ю., Пушкирев А.Р., Никитина Ю.Ю., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // *Журн. общ. химии*. 2000. Т. 70. № 9. С. 1470.
13. Шаманин В.В., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // *Докл. РАН*. 2001. Т. 380. № 1. С. 71.
14. Ушаков С.Н., Итенберг И.М. // *Журн. общ. химии*. 1937. Т. 7. № 20. С. 2495.
15. Блинова Н.В., Краснопеева Е.Л., Николаев Ю.А., Осадчев А.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Шаманин В.В. // *Физика и техника полупроводников*. 2003. Т. 37. № 1. С. 53.
16. Никитин С.Е., Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Шаманин В.В. // *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. № 2. С. 89.
17. Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А. // *Оптика и спектроскопия*. 1988. Т. 64. № 5. С. 1047.
18. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. *Сенсибилизированный фотоэффект*. М.: Наука, 1980.
19. El-Sonbati A.Z., Al-Shihri A.S., El-Binary A.A. // *J. Inorganic and Organomet. Polym.* 2004. V. 14. № 1. P. 53.
20. Nagel J., Oertel U. // *Thin Solid Films*. 1998. V. 327. № 2. P. 495.
21. Chantarasiri N., Tuntulani T., Tongraung P., Seangprasertkit-Magee R., Wannarong W. // *Eur. Polym. J.* 2000. V. 36. № 4. P. 695.
22. Knight P.D., Scott P. // *Coordination Chem. Rev.* 2003. V. 242. № 1. P. 125.

23. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
24. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
25. Александрова Е.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1153.
26. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.

Synthesis of New Photosensitive Silicon-Containing Poly(salicylideneazomethynes)

A. G. Ivanov^a, N. M. Geller^a, E. L. Aleksandrova^b, A. V. Gribanov^a, and V. V. Shamanin^a

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Polytekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg 194021, Russia
e-mail: alexey.ivanov@bk.ru

Abstract—Photosensitive silicon-containing poly(salicylideneazomethynes) have been synthesized. It has been shown that these polymers are characterized by the presence of intramolecular donor–acceptor interactions between valence shells of silicon and nitrogen atoms; as a result, polyconjugation appears according to the nonclassical mechanism. The photo- and electrophysical properties of the polymers have been examined. The introduction of an oxygen spacer into a polymer facilitates an increase in the photosensitivity and quantum yield of free charge carrier photogeneration, and it has almost no effect on the conductive behavior of the polymers.