

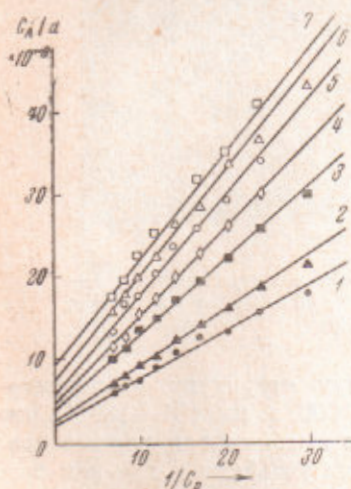
С. И. ПЕРЕДЕРЕЕВА, И. Г. ОРЛОВ, Г. Е. ЗАЙКОВ, М. И. ЧЕРКАШИН
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА
ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 24 VI 1970)

Фотопроводимость органических полупроводников на основе полимеров определяется главным образом содержащимися в них донорно-акцепторными комплексами⁽¹⁾. Особое внимание при этом заслуживают электрофотографические слои на основе поли-N-винилкарбазола (ПВК) с различными низкомолекулярными акцепторами электронов⁽²⁾ в связи с их высокой фотоэлектрической чувствительностью.

Вместе с тем следует отметить, что органические полупроводниковые системы, содержащие донорно-акцепторные комплексы, очень мало исследованы. В частности, почти полностью отсутствуют данные о физико-химическом взаимодействии компонентов. В настоящей работе проведены спектрофотометрические исследования донорно-акцепторных комплексов в растворах между поли-N-винилкарбазолом, карбазолом и винилкарбазолом и акцепторами электронов: *n*-хлоранилом (ХА), *n*-броманилом (БА), тетрацианхинодиметаном (ТЦХ), дициандихлорбензохиноном (ДЦБХ), тетрацианэтиленом. В качестве растворителя был использован хлороформ, дихлорэтан и метилхлорид. Измерения проводились на приборах СФ-4А и СФ-14 в термостатированных кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Все вещества тщательно очищались и растворители перегонялись на колонке. В работе использовался ПВК, полученный путем термической полимеризации винилкарбазола.

Рис. 1. Определение констант равновесия и коэффициентов экстинкции комплексов ПВК — ТЦЭ по уравнению Бенеша — Гольдбрана при различных температурах (°C): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 70



Для вычисления константы равновесия и коэффициента экстинкции комплексов применялось уравнение Бенеша — Гильдебранда⁽³⁾ (см. рис. 1), которое для случая, когда концентрация донора превышает концентрацию акцептора, имеет вид:

$$\frac{[A]}{D \cdot l} = \frac{1}{K_e [E]} + \frac{1}{\epsilon},$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации акцептора и донора соответственно; D — оптическая плотность раствора комплекса при данной длине волны, ϵ — коэффициент экстинкции комплекса, l — толщина слоя раствора.

Во всех исследованных системах была доказана обратимость равновесия, — при понижении температуры до первоначальной после нагревания оптическая плотность раствора равнялась измеренной ранее при этой температуре. Результаты измерений рассчитывались по методу наименьших

квадратов на вычислительной машине «Мир-1». Предварительно методом непрерывных вариаций ⁽⁴⁾ было показано, что стехиометрический состав комплекса 1:1. Для полимера это означает, что одна молекула акцептора взаимодействует с одним мономерным звеном полимера.

Таблица 1

Положение полос поглощения (λ), коэффициенты экстинкции (ϵ) и константы равновесия (K) ДА — комплексов К и ПВК в хлороформе (диэлектрическая проницаемость 5,6)

Акцептор	Средство и элект- рону, эв	Карбазол			ПВК		
		λ , м μ	ϵ	K , л/моль	λ , м μ	ϵ	K , л/моль
ХА	1,37	535	308	13,1	590	118	7,9
БА	1,37	535			590	67	13
ТЦЭ	1,8	610	1160	1,32	620	310	8,3*
ТЦХ	1,7	600			610	2400	1,5*
ДЦДХВХ	1,95	640	2260	0,013			
ВХ	0,6	440					

* По данным ⁽⁴⁾ в метилхлориде константы равновесия для ПВК с ТЦЭ несколько ниже и равны соответственно 1,30 и 1,19. Это отличие, видимо, объясняется большей диэлектрической проницаемостью метилхлорида по сравнению с хлороформом.

Из положения максимума полосы переноса заряда для различных доноров (табл. 1) были рассчитаны их потенциалы ионизации по уравнению Бриггса — Чекалла ⁽⁵⁾:

$$h\nu = I - C_1 + \frac{C_2}{I - C_1},$$

$h\nu$ — энергия кванта, соответствующего максимуму поглощения А комплекса; C_1 и C_2 — постоянные для данного акцептора ⁽⁶⁾, I — потенциал ионизации донора. Расчет для комплексов с ХА дает следующие результаты: для ПВК — 7,5 эв, для винилкарбазола — 8,0 и для карбазола — 7,8 эв, что близко совпадает со значением I для N-этилкарбазола (7,8 эв) ⁽⁷⁾ и N-изопропилкарбазола ⁽⁸⁾.

В табл. 1 приведены значения констант устойчивости комплексов ПВК и карбазола в растворах хлороформа при 20°. Из данных табл. 1 видно, что с увеличением констант устойчивости значения коэффициентов экстинкции уменьшаются, что характерно для донорно-акцепторных комплексов ⁽⁹⁾.

В табл. 2 приведены константы устойчивости и коэффициенты экстинкции комплексов ПВК с ТЦЭ, ХА и БА при различных температурах в растворах дихлорэтана. Для всех комплексов, как видно из табл. 2, константы устойчивости при повышении температуры возрастают, а коэффициенты экстинкции (ϵ) падают. По гипотезе Оргела — Малликена ⁽⁹⁾ предсказывалась зависимость ϵ от температуры для донорно-акцепторных комплексов, однако многочисленные эксперименты ⁽⁵⁾ показали, что коэффициент экстинкции

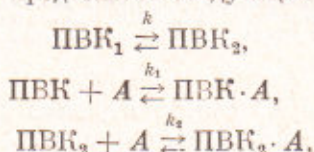
Таблица 2

Зависимость (K) и (ϵ) различных комплексов ПВК от температуры при концентрациях ТЦЭ — $2,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, ХА — $0,75 \cdot 10^{-3}$ мол/л; БА — $5,6 \cdot 10^{-3}$; ПВК — (0,15—0,03) мол/л·звено

Т-ра, °С	K , л/моль			ϵ		
	ТЦЭ	ХА	БА	ТЦЭ	ХА	БА
10	—	2,6	1,1	—	360	860
20	4,3	2,9	1,3	350	270	600
40	—	—	3,6	—	—	160
50	4,6	4,2	—	207	120	—
60	—	—	4,2	—	100	100
70	6,5	4,6	—	125	84	—
80	7,2	6,1	—	100	60	—

для низкомолекулярных комплексов не зависит от температуры. Из литературы (⁸) известно также, что для комплексов ТЦЭ с N-изопропилкарбазолом, который можно рассматривать как соединение, моделирующее строение одного звена ПВК, коэффициент экстинкции не зависит от температуры, а константы устойчивости, как обычно, с повышением температуры падают. Это указывает на то, что аномальное поведение коэффициентов экстинкции и констант устойчивости с повышением температуры является спецификой полимерных комплексов и может быть объяснено структурными изменениями макромолекул в растворах при изменении температуры.

Так, известно, что в растворах полистирола ниже 50° образуются упорядоченные участки, по-видимому, за счет взаимодействия соседних фенильных колец; при более высоких температурах эти упорядоченные участки «плавятся». Аналогичные данные имеются и для некоторых других гетероцепных полимеров в растворах (¹⁰). По-видимому, подобные превращения претерпевают и макромолекулы ПВК в растворе. Наличие упорядоченных областей при низких температурах может стерически препятствовать образованию комплексов и это должно занижать их константу устойчивости. При повышении температуры константы устойчивости должны расти по мере «плавления» таких упорядоченных областей. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



ПВК₁ — упорядоченный полимер в растворе при низкой температуре, ПВК₂ — неупорядоченный полимер в растворе при высокой температуре. Повышение температуры по этой схеме должно способствовать увеличению константы устойчивости. Большие различия в значениях K и ϵ при 20° в хлороформе (табл. 1) и дихлорэтано (табл. 2), по-видимому, обусловлено влиянием растворителя как на структуру полимера, так и на устойчивость комплекса. Так, известно, (⁵), что увеличение диэлектрической проницаемости понижает константы устойчивости низкомолекулярных комплексов. Помимо температуры и растворителя на структуру полимера в растворе должна оказывать также влияние и концентрация акцептора электронов. В этом случае значения K и ϵ должны зависеть от концентрации акцептора.

Ниже приведены значения K и ϵ для комплексов ПВК — ТЦЭ в дихлорэтано при концентрации ТЦЭ меньшей почти в 40 раз, чем в табл. 2 (ТЦЭ 0,6 · 10⁻⁴ мол/л и ПВК (0,15 ÷ 0,03 мол/л · звено)):

Т-ра, °С	20	40	50	60	70
K_D , л/моль	2	5,8	4,3	5,1	3,9
ϵ	860	308	328	260	320

Как видно из такого сравнения, значения K и ϵ действительно зависят от концентрации ТЦЭ в растворе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Сидаравичюс, Вопросы радиоэлектроники, 12, № 25, 105 (1967).
- ² Н. Ноегл, J. Chem. Phys., 69, 755 (1965).
- ³ Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, М., 1967.
- ⁴ Р. Job, Ann. Chim. Phys., 9, 113 (1928).
- ⁵ G. Briegleb, Elektronen — Donator — Acceptor — Komplexe, 1961.
- ⁶ G. Briegleb, J. Czekalle, Zs. Electrochem., 63, 6, 745 (1959).
- ⁷ W. Klöpffer, W. Willicks, Macromol. Chem., 115, 156 (1968).
- ⁸ J. H. Sharp, J. Phys. Chem., 70, 584 (1966).
- ⁹ L. E. Orgel, R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 79, 4839 (1957).
- ¹⁰ С. С. Уразовский, И. И. Ежик, Высокомолек. соед., 3, № 1, 150 (1961).
- ¹¹ A. Rembaum, J. Polym. Sci. A, 6, 1955 (1968).