

Светочувствительные свойства новых фотопроводящих полимеров на основе бихинолиловых комплексов рутения

© Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, И.В. Гофман, В.В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Осуществлен синтез новых металл-полимерных комплексов на основе полимера с бихинолиловыми звеньями в основной цепи и $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$ и исследованы их спектральные и деформационно-прочностные характеристики. Изучены светочувствительные свойства указанных металл-полимерных комплексов в диапазоне температур 20–150°C. Показано, что светочувствительность синтезированных полимеров составляет $2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$, квантовый выход фотогенерации носителей заряда $\eta = 0.025$.

1. Введение

В связи с перспективами, открывающимися при использовании комплексов „полимер–металл“ (возможности реализации новых физических принципов при записи и хранении информации, фотопроводимость, самосборка и самоорганизация полимерных структур и пр.), в настоящее время в литературе уделяют большое внимание синтезу новых полимеров, позволяющих осуществлять функционализацию полимерной матрицы ионами переходных металлов. Наиболее привлекательными с точки зрения различных физических приложений являются металл-полимерные комплексы на основе двухвалентного рутения. Они обладают уникальной комбинацией химической стабильности, окислительно-восстановительных свойств, люминесценции и высоким временем жизни возбужденного состояния [1]. Созданные на основе таких комплексов регистрирующие материалы обладают нелинейно-оптическими и фоторефрактивными свойствами (оптический выход 200 см^{-1} при напряжении поля $E = 0$, квантовая эффективность 0.2% при $E = 10^6 \text{ В/см}$, дифракционная эффективность $\sim 1\%$ [2]), высокой разрешающей способностью, характерной для молекулярных сред, а также достаточно высокими значениями подвижности носителей ($\sim 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [3]), светочувствительности ($\sim 3 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$ [4]), а в случае создания электролюминесцентных устройств [3] — достаточно высокой эффективностью люминесценции (светимостью) при относительно малых прикладываемых рабочих потенциалах.

Нам представилось интересным получить металл-полимерные комплексы на полимерных матрицах, отличающихся высокой термостойкостью. Дизайн таких полимеров включает наличие бихинолиновых звеньев в структуре термостойких полимеров. В качестве объектов исследования мы выбрали полибензоксазинониимиды, поскольку, как было показано ранее [5], эти полимеры обладают уникальной комбинацией гидролитической стабильности форполимеров и термостойкости соответствующих продуктов их циклизации.

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследований служили растворимые металл-полимерные комплексы I (рис. 1, *a, c*), полученные взаимодействием полиаминокислоты II (ПАК) с $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$ (где bPy — 2,2'-бипиридил) в *N*-метилпирролидоне (так называемый метод „сборки“) (рис. 1, *b, c*).

Синтез ПАК, содержащей в основной цепи звенья бихинолила, осуществлен на основе дихлорангидридов 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты, *N, N'*-дифенилоксид-*бис*-(тримелитимидо)кислоты и метилен-*бис*-антралиновой кислоты методом низкотемпературной поликонденсации.

Синтез 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты производился по реакции Пфитцингера из изатина и ацетона и описан в [6]. Синтез *N, N'*-дифенилоксид-*бис*-(тримелитимидо)кислоты описан в работе [5]. Синтез дихлорангидридов дикарбоновых кислот произведен так же, как и в работе [5]; синтез комплекса $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$ — по методике [7]; синтез полиаминокислоты (ПАК) — аналогично [4]. Синтез комплекса ПАК– $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$ — проводился при 190°C в *N*-метил-

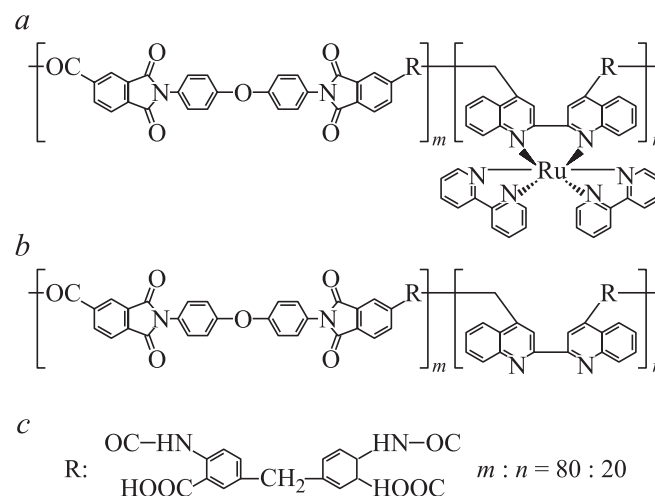


Рис. 1. *a* — металл-полимерный комплекс I, *b* — полиаминокислота II, *c* — фрагмент R на рис. *a* и *b*.

пирролидоне аналогично [8]. Из полученных растворов полимеров на стеклянных подложках отливались пленки, которые подвергались сушке при температуре 80°C до постоянной массы. Толщина пленок для измерения механических свойств составляла 30–40 мкм и для измерения светочувствительности 1–3 мкм.

Методика исследования светочувствительных свойств включала исследования спектров светочувствительности $S_{0,1}$ и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η . Светочувствительность $S_{0,1}$ определялась по критерию спада поверхностного потенциала на 10% от начальной величины. Измерения выполнены в электрофотографическом режиме в области спектра 400–800 нм и напряженности электрического поля 10^4 – 10^6 В/см по методике [4]. По наклону полевых зависимостей по модели Онзагера определены радиусы термолизации r_t и квантовый выход образования связанных пар η_0 .

Измерение деформационно-прочностных характеристик пленок металл-полимерных комплексов выполнено в соответствии с методикой [5].

3. Результаты и их обсуждение

Все синтезированные полимеры обладают достаточно высокими деформационно-прочностными свойствами ($E = 2.8$ – 3.2 ГПа, $\sigma_p = 95$ – 110 МПа, ε_p до 20%). Присутствие рутения практически не отражается на механических свойствах пленок. Следует отметить некоторое понижение модуля упругости для металл-полимерного комплекса, которое объясняется экранированием водородных связей объемными звеньями $\text{Ru}(\text{bPy})_2^{2+}$.

На рис. 2 приведены спектры поглощения синтезированных модельных соединений: комплекса двухвалентного рутения с бипиридилом $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$, с бипиридилом и 2,2'-бихинолин-4,4'-дикарбоновой кислотой (bqa) $\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bqa})\text{Cl}_2$; металл-полимерного комплекса I, а также исходных соединений: (bqa) и полимера П.

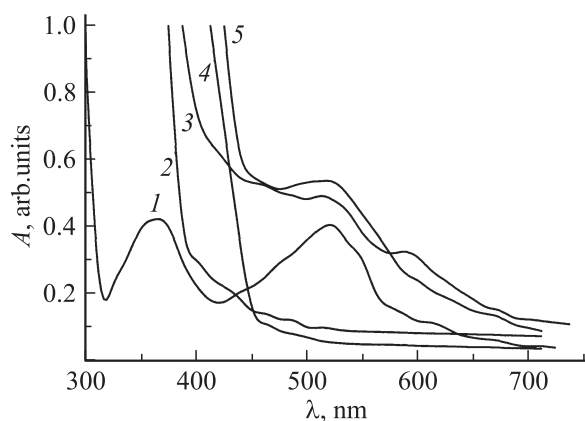


Рис. 2. Спектры поглощения синтезированных соединений: 1 — $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$, 2 — 2,2'-бихинолин-4,4'-дикарбоновой кислоты (bqa), 3 — $\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bqa})\text{Cl}_2$, 4 — полиамидокислоты (ПАК), 5 — ПАК + $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$.

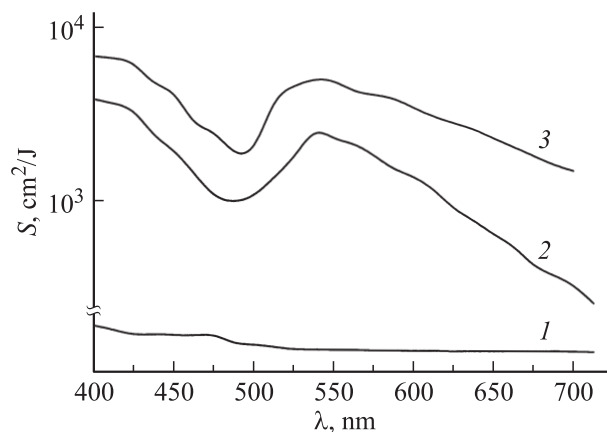


Рис. 3. Спектры светочувствительности синтезированных полимеров: 1 — ПАК, 2 — ПАК + $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$, 3 — ПАК + $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$ + фуллерен.

Как видно из спектров, полимер I (кривая 4) и bqa (кривая 2) практически не поглощают в области 400–700 нм. На спектре низкомолекулярного комплекса $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$ (кривая 1) видны два интенсивных максимума в области 360 и 520 нм, причем последний максимум относится к процессу переноса заряда от металла к лиганду (так называемый МЛСТ-процесс [1]). Аналогичный вид имеет спектр $\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bqa})\text{Cl}_2$ (кривая 3), причем указанные максимумы на этом спектре сдвинуты в длинноволновую область, что обусловлено влиянием как самого бихинолилового лиганда, так и присутствующих в нем карбоксильных групп. На спектре ПАК + $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$ (кривая 5) присутствует широкий максимум в области 470–560 нм, свидетельствующий об образовании металл-полимерного комплекса II.

На рис. 3 приведены спектры светочувствительности синтезированных материалов. Как видно из рисунка, светочувствительность при формировании рутениевого комплекса (кривая 2) возрастает почти на порядок по сравнению с исходным полимером (кривая 1) и составляет $2 \cdot 10^4$ $\text{см}^2/\text{Дж}$, а при введении фуллерена (сенситизатора, увеличивающего подвижность электронов) в металл-полимерный комплекс возрастает еще примерно в 2–3 раза (кривая 3) по сравнению с комплексом без фуллерена, причем наблюдается наиболее значительное ее увеличение в длинноволновой области спектра. Квантовый выход носителей заряда η для металл-полимерного комплекса постоянен в полосе поглощения и составляет 0.025, что несколько ниже, чем для аналогичных бихинолиловых комплексов с Cu [4]. Квантовый выход образования связанных пар $\eta_0 = 0.06$, радиус термолизации r_t составляет 3.0 нм. Эта величина сравнима с r_t для комплексов с медью. Для металл-полимерных комплексов с добавкой фуллерена величина η в 1.5 раза выше, чем для комплексов без фуллерена. Термическая обработка исследованных полимерных материалов (нагрев до 150°C) не приводит к снижению их светочувствительности.

4. Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Синтезированы новые полиамидокислоты с бихинолиловыми звеньями в основной цепи и их комплексы с $\text{Ru}(\text{bPy})_2\text{Cl}_2$. Изучены деформационно-прочностные и фотофизические свойства.

2. Показано, что синтезированные металл-полимерные комплексы обладают относительно высокой светочувствительностью, которая может быть существенно повышена за счет сенсibilизации фуллереном.

3. Разработанный метод открывает широкие возможности для синтеза металл-полимерных комплексов, что может иметь важное значение для получения фотопроводящих систем.

Список литературы

- [1] A. Juris. *Coordination Chem. Rev.*, **84**, 85 (1988).
- [2] Z. Pend, A.R. Charavi. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (26), 4002 (1996).
- [3] Sze Chit Yu, Xiong Gong. *Macrom.*, **31**, 5639 (1998).
- [4] Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, В.В. Кудрявцев. *Опт. журн.*, **68** (11), 67 (2001).
- [5] М.Я. Гойхман, И.В. Гофман, Л.Ю. Тихонова, В.В. Кудрявцев. *Высокомолекуляр. соединения*, **39A** (2), 197 (1997).
- [6] S.D. Lesesne, H.R. Henze. *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (7), 1897 (1942).
- [7] B.P. Sullivan, T.J. Meyer. *Inorg. Chem.*, **17**, 2211 (1987).
- [8] P. Belsler, A. Zelewesky. *Helvetica Chimica Acta*, **63** (6), 176 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Light-sensitive properties of new photoconductive polymers based on ruthenium-biquinolile complexes

E.L. Alexandrova, M.Ya. Goikhman, I.V. Podeshvo, I.V. Hofman, V.V. Kudryavtsev

Institute for High-molecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia

Abstract A set of new metal-polymer complexes have been synthesized based on the copolymers containing biquinolile fragments in the main chains and $\text{Ru}(\text{bRy})_2\text{Cl}_2$. Both the photosensitivity at the temperature range from 20 to 150°C and spectral characteristics as well as the mechanical properties of the complexes under consideration have been studied. The photosensitivity of the complexes was shown to be $2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{J}$ and the quantum yield of charge carriers photogeneration is as high as 0.025.