

Indazole: Photoleitfähigkeit und Oxidationspotentiale

Bernhard Albert*, Peter Neumann und Gerhard Hoffmann

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: In sensitized electrophotographic layers, excellent charge transport properties are exhibited by 2-(*p*-aminophenyl)indazoles (**1**). Corresponding 2-aminoindazoles (**2**) are ineffective. – Conclusions as to charge transport efficiency, which is effected via radical cations, are drawn from the oxidation potentials of the indazoles.

Elektrophotographische Schichten aus organischen Materialien gewinnen neben den herkömmlichen Silicium- und Selen-Photoleitern an Bedeutung, insbesondere für Kopierfolien^[1-3] und elektrophotographische Offsetdruckplatten^[3,4]. Unter den möglichen Ausprägungsformen^[1] haben in letzter Zeit die sogenannten homogen sensibilisierten amorphen Photoleiterschichten auf der Basis von Defektelektronenleitern besonderes Interesse gefunden. Diese

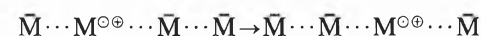
Defektelektronenleiter sind niedermolekulare organische Verbindungen, vorwiegend *p*-Aminophenyl-Derivate^[3]. Aus ihrer chemischen Struktur kann die Effizienz des Ladungstransports bisher nicht vorhergesagt werden, da allgemeingültige Struktur/Wirkungs-Beziehungen sowie Kenntnisse über den Einfluss der direkten Umgebung im molekularen Bereich noch nicht vorliegen. Es gibt allerdings einige wenige Regeln zumeist qualitativer Natur bezüglich bestimmter Strukturmerkmale sowie Zusammenhänge zwischen molekularen Parametern (wie Ionisations- oder Oxidationspotential, spektrale Absorption, Fluoreszenz, Polarisierbarkeit) und elektrophotographischen Eigenschaften^[1-5].

Insbesondere für die industrielle Forschung stellt sich bei der Suche nach neuen Systemen mit verbesserten Eigenschaften die Aufgabe, Modellvorstellungen zu entwickeln, die eine Korrelation zwischen der Effizienz der Defektelektronenleitung in der elektrophotographischen Schicht und leicht messbaren charakteristischen Parametern der organischen Verbindungen ermöglichen.

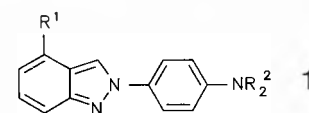
Eine Möglichkeit scheint uns das Oxidationspotential der photoleitenden Verbindung \bar{M} zu sein, das die Bereitschaft widerspiegelt, in das Radikalkation $M^{\oplus\oplus}$ überzugehen:



Erst über dieses Radikalkation kann dann der Ladungsträgertransport in einem elektrischen Feld erfolgen (Hopping-Mechanismus)^[9,10]:

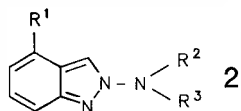


Wir haben an den neuen Indazolderivaten **1**^[6] und **2** Photoleitung und Oxidationspotential^[14] mittels Cyclovoltammetrie^[11,13,15] untersucht.



$R^1 = H, Cl; R^2 = C_2H_5, C_6H_5$

* Korrespondenz: Dr. B. Albert
BASF Aktiengesellschaft, Zentralbereich Forschung
D-6700 Ludwigshafen
(Bundesrepublik Deutschland)

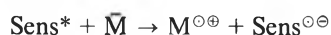


R¹ = H, Cl; R² = C₆H₅; R³ = CH₃, C₆H₅

Es ist bekannt, dass Defektelektronenleiter vom Amin-Typ in sauren Matrices besonders gute Ladungstransporteigenschaften aufweisen. Dies hat sich auch an den Indazolderivaten **1** bestätigt. So ergibt die Kombination mit Copolymerisaten aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid Schichten mit guter Filmbildung, hochglänzenden Oberflächen und guten elektrophotographischen Eigenschaften, insbesondere hohe Defektelektronenleitung bei gleichzeitig niedriger Dunkelleitfähigkeit (vgl. Tabelle 1).

Wie bei vielen anderen Defektelektronenleitern wird auch an den Indazolen **1** und **2** eine Ladungsträgererzeugung bei Einstrahlung in ihre längstwellige Absorptionsbande nur in untergeordnetem Masse beobachtet, so dass sie einer Sensibilisierung bedürfen. Hierfür eignen sich besonders molekulardispers gelöste Xanthenfarbstoffe, beispielsweise Rhodamin B, das häufig in der Praxis angewendet wird.

Nach der einschlägigen Modellvorstellung findet nach der elektronischen Anregung des Sensibilisators ein Elektronentransfer vom Defektelektronenleiter auf das Sensibilisatormolekül (Sens) statt, was der Injektion eines Defektelektrons in den Defektelektronenleiter (\bar{M}) entspricht:



Dieses Defektelektron wird dann unter der Richtwirkung eines von aussen angelegten elektrischen Feldes in der Schicht transportiert. Die Bildung des Radikalkations $M^{\ominus\oplus}$ ist ein Oxidationsvorgang, so dass zwischen der Effizienz der makroskopisch beobachtbaren Photoleitung und dem Oxidationspotential des Defektelektronenleiters innerhalb des gegebenen Systems eine Korrelation bestehen sollte^[16,17]. In Tabelle 1 sind für die Indazolderivate **1** und **2** die wichtigsten elektrophotographischen Messgrössen, wie sie den jeweiligen «Xerogrammen» (vgl. Fig. 1) entnommen werden, den Oxidationspotentialen gegenübergestellt.

Demnach beobachten wir in unserem System aus Defektelektronenleiter (**1a–1d**, **2a–2d**), Bindemittel und Rhodamin B einen signifikanten Unterschied zwischen den Indazolen der Struktur **1** und denen der Struktur **2**: Die Verbindungen **1a** bis **1d** weisen alle einen hohen lichtinduzierten Potentialabfall (PHA) auf, und ihre Oxidationspotentiale betragen 950 ± 150 mV. Hingegen wird bei den Verbindungen **2a** bis **2d** überhaupt kein lichtinduzierter Potentialabfall gemessen, und die Oxidationspotentiale liegen durchweg bei oder oberhalb von 1400 mV.

Tabelle 1. Elektrophotographische Daten und elektrochemische Oxidationspotentiale (rev.: reversibel, Angabe des Halbstufenpotentials; irr.: irreversibel, Angabe des Peakpotentials; siehe Arbeitsvorschrift).

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	PA [V]	DLF [V]	PHA [V]	Ox.-Pot. [mV]
1a	H	C ₆ H ₅		1160	167	979	+1040 (irr.)
1b	Cl	C ₆ H ₅		1070	265	745	+1100 (rev.)
1c	H	C ₂ H ₅		700	189	447	+ 830 (rev.)
1d	Cl	C ₂ H ₅		1150	253	740	+ 860 (rev.)
2a	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1390	424	0	+1410 (irr.)
2b	H	C ₆ H ₅	CH ₃	1200	486	0	+1400 (irr.)
2c	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1350	203	0	+1520 (irr.)
2d	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	1490	313	0	+1540 (irr.)

PA: Potentialakzeptanz, DLF: Dunkelleitfähigkeit, PHA: Photoabfall.

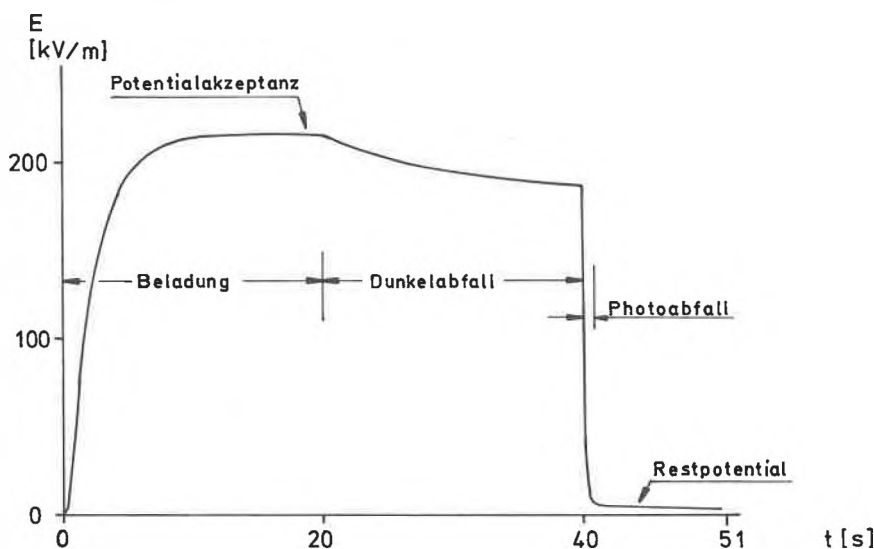
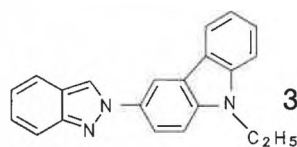


Fig. 1. Messsignal (Xerogramm) zur Bestimmung elektrophotographischer Kennwerte (xerographische Methode)^[7]. Folgende Messgrössen werden im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Untersuchungen diskutiert: a) Die Potentialakzeptanz PA, gemessen in Volt; sie ist das Oberflächenpotential, das mit einer Coronaspaltung von -8.0 KV im Abstand von 10 mm in 20 Sekunden erreicht wird. – b) Der Potentialverlust DLF (in Volt) während einer Dunkelphase von 20 Sekunden nach Beladung; damit wird die Dunkeleigenleitung der Schicht charakterisiert. – c) Der photoinduzierte Potentialabfall PHA (in Volt), der durch Bestrahlung mit dem weissen Licht einer 150 W-Xenonhochdrucklampe bei einer Beleuchtungsstärke von 0.60 J m⁻² in der Schichtebene erreicht wird.

Wir postulieren daher für dieses System einen Grenzwert für das Oxidationspotential, oberhalb dessen die Injektion von Defektelektronen durch den Sensibilisator unterbleibt, wodurch ein lichtinduzierter Potentialabfall nicht mehr auftreten kann. Unter den gewählten Bedingungen lässt sich der Grenzwert des Oxidationspotentials auf etwa ≤ 1300 mV abschätzen.

Diese Annahme wird durch Messdaten der Verbindung **3**, die mit den Indazolen vom Typ **1** verwandt ist, gestützt: Hier finden wir ein Peakpotential nahe dem postulierten Grenzwert, nämlich 1250 mV. Dementsprechend ist der photoinduzierte Potentialabfall PHA gering; er beträgt nur 112 V, das sind 9% des unmittelbar vor der Belichtung gemessenen Potentials, gegenüber 979 V (98.5%) bei der Verbindung **1a**.



Arbeitsvorschrift

Synthese^[16,17] der Indazole **1**, **2**, **3**: 30 mmol der entsprechenden Schiff-Base (im Falle von **1** und **3**) oder des entsprechenden Hydrazons (im Falle von **2**) werden mit 90 mmol Triethylphosphit langsam auf 150°C erhitzt und 8 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand in wenig Methylchlorid gelöst und an Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert. Die so erhaltenen Produkte werden noch umkristallisiert.

Alle Verbindungen wurden durch ¹³C-NMR-Spektren und folgende Daten charakterisiert:

- 1a**: m.p. $156\text{--}157^\circ\text{C}$ (Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.9\text{--}7.4$ (m, 15H), $7.6\text{--}7.8$ (m, 2H), 8.2 (s, 1H); λ_{max} (CH₂Cl₂): $351, 302$ nm.
- 1b**: m.p. $139\text{--}140^\circ\text{C}$ (Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.0\text{--}7.3$ (m, 14H), $7.65\text{--}7.75$ (m, 3H), 8.4 (s, 1H); λ_{max} (CH₂Cl₂): $300, 357$ nm.
- 1c**: m.p. $105\text{--}106^\circ\text{C}$ (EtOH, H₂O); ¹H-NMR (CDCl₃): 1.15 (6H, t), 3.40 (4H, q), 6.75 (2H, AA' BB') 7.10 (1H, m), 7.30 (1H, m), 7.70 (3H, AA' BB' + m), 7.80 (1H, m), 8.30 (1H, s); λ_{max} (CH₂Cl₂): 339 nm.
- 1d**: m.p. $139\text{--}140^\circ\text{C}$ (EtOH); ¹H-NMR (CDCl₃): 1.15 (6H, t), 3.40 (4H, m), 6.80 (2H, AA' BB'), 7.20 (1H, m), 7.30 (1H, m), 7.70 (1H, m), 7.95 (2H, AA' BB'), 9.00 (1H, s); λ_{max} (CH₂Cl₂): 349 nm.
- 2a**: m.p. $115\text{--}117^\circ\text{C}$ (Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): $6.95\text{--}7.40$ (m, 12H), $7.65\text{--}7.80$ (m, 2H), 8.3 (s, 1H); λ_{max} (CH₂Cl₂): 279 nm.

- 2b:** *m.p.* 89–91 °C (Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): 3.55 (3H, s), 6.55 (2H, m), 6.95 (1H, m), 7.10–7.30 (3H, m), 7.30–7.40 (1H, m), 7.75 (2H, m), 8.15 (1H, s); λ_{max} (CH₂Cl₂): 281 nm.
- 2c:** *m.p.* 68–70 °C (Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): 6.95–7.35 (12H, m), 7.65 (1H, m), 8.30 (1H, s); λ_{max} (CH₂Cl₂): 281 nm.
- 2d:** *m.p.* 82–84 °C (Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): 3.55 (s, 3H), 6.55 (2H, m), 6.95 (1H, m), 7.10 (1H, m), 7.25 (3H, m), 7.60 (1H, m), 8.20 (1H, s); λ_{max} (CH₂Cl₂): 285 nm.
- 3:** *m.p.* 142–143 °C (Cyclohexan); ¹H-NMR (CDCl₃): 1.40 (3H, t), 4.30 (2H, q), 7.10 (1H, m), 7.20–7.50 (5H, m), 7.70 (1H, m), 7.85 (2H, m), 8.15 (1H, m), 8.40 (1H, s), 8.85 (1H, d); λ_{max} (CH₂Cl₂): 301 nm.

Zur Herstellung der homogen sensibilisierten elektrophotographischen Schichten wurde jeweils eine 15 gewichtsprozentige Lösung von 55 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid (70:24:6) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1800, 45 Gewichtsteilen des betreffenden Indazolderivats und 0.6 Gewichtsteilen Rhodamin B-Base in Tetrahydrofuran mittels einer Rakelvorrichtung in einer solchen Nassschichtdicke auf eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie aufgetragen, dass nach der Trocknung bei 80 °C eine Schichtdicke von 4.5 ± 0.25 µm hinterblieb.

Die elektrochemischen Messungen^[18] erfolgten mit Platinelektroden als Arbeits- und Gegenelektrode in trockenem Acetonitril in Gegenwart von Aluminiumoxid mit *n*-Bu₄N⁺BF₄⁻ als Leitsalz; als Referenz diente eine Ag/AgCl-Elektrode; der Spannungsvorschub betrug 50 mV/s bei den reversiblen Oxidationen, bei den irreversibel verlaufenden Oxidationen wurde das Peakpotential mit 200 mV/s ermittelt; die Eichung erfolgte gegen Bis(biphenyl)chromiodid (Potential: -0.69 V)^[19].

Eingegangen am 25. Februar 1988 [FC 131]

- [1] W. Wiedemann, *Chem. Ztg.* 106 (1982) 275, 313.
- [2] E. M. Williams: *The Physics and Technology of Xerographic Processes*, Wiley, New York (1984).
- [3] H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 99.
- [4] W. Frass, *Chem. Unserer Zeit* 17 (1983) 10.
- [5] J. Rochlitz, *Chem. Ztg.* 96 (1972) 561.
- [6] B. Albert, G. Hoffmann, P. Neumann, DE-OS 33 38 903 (1983), BASF AG; *Chem. Abstr.* 103 (1983) 150 907 k.
- [7] H. Meier: *Organic Semiconductors*, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- [8] H. W. Gibson, G. R. Olin, J. M. Pochan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1981) 1267, und zit. Lit.
- [9] S. Kivelson, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5755.
- [10] J. Mort, G. Pfister: *Electronic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1982), p. 215–266.
- [11] A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York (1980).
- [12] a) B. R. Hsieh, M. H. Litt, K. Abbey, *Macromolecules* 19 (1986) 521, und zit. Lit.; b) H.-H. Höhrhold, H. Räthe, M. Helbig, J. Opfermann, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 2083.
- [13] a) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 62; b) P. T. Kissinger, W. D. Heinemann, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702; c) J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.
- [14] Zur Elektrochemie von azavinylogenen Indazolen vgl.: S. Hünig, H. C. Steinmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* (1976) 1060.
- [15] Zur Klassifizierung mehrstufiger Redoxsysteme vgl.: K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
- [16] J. I. G. Cadogan, *Synthesis* (1969) 11.
- [17] T. Nishiwaki, T. Takahashi, *Synthesis* (1973) 363.
- [18] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* (1986) 165, und zit. Lit.
- [19] a) E. O. Fischer, D. Sens, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1809; b) V. Gutmann, R. Schmid, *Monatsh. Chem.* 100 (1969) 2113.