

УДК 541(64+14):535.37

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ (СО)ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© 2023 г. В. А. Крайкин^{a,*}, А. А. Фатыхов^a, Н. Г. Гилева^a, Т. А. Янгиров^a,
С. С. Остахов^a, Р. Р. Каюмова^a, А. В. Мамыкин^a, С. Н. Салазкин^b

^aУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: vkrajkin@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.

После доработки 16.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Синтезированы макромолекулы диадного (O_YO) и триадного (O_YO_YO , O_YT_YO) строения (где O – дифениленоксид, T – терфенилен, Y – фталидный цикл), а также серия (со)полиариленфталидов общей формулы $[(O_Y)_p(T_Y)_q]_n$ с различным соотношением дифениленоксифталидных p и терфениленфталидных q групп ($p : q = 0 : 1, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 1 : 0$). Исследованы фотооптические, эмиссионные свойства растворов и тонких пленок синтезированных (со)полимеров и их агрегатов, образующихся при добавлении “плохого” растворителя.

DOI: 10.31857/S2308113923700341, EDN: PINEXO

ВВЕДЕНИЕ

Донорно-акцепторные полимеры проявляют интересные оптические и электронные свойства, такие как электрохромизм, дырочная проводимость, способность к электро- и фотолюминесценции [1–7]. К настоящему времени синтезирован широкий круг сополимеров различного строения, перспективных для применения в оптических, электрохимических, биоэлектронных приложениях, в устройствах накопления энергии, в органических транзисторах и органических светодиодах [6–9], а также в фотовольтаических светопреобразователях и солнечных элементах [10–14].

Необычные свойства донорно-акцепторных сополимеров во многом обуславливаются внутри- и межцепными взаимодействиями донорных и акцепторных группировок, приводящих к образованию комплексов с переносом заряда [15]. Оптоэлектронные характеристики сополимеров в значительной степени определяются параметрами граничных электронных уровней и геометрией донорных и акцепторных единиц [16, 17]. Варьирование структуры и соотношения донорных и акцепторных фрагментов позволяет регулировать конечные свойства полимеров (например, цвет излучения, испускаемого при люминесценции или фотовольтаические характеристики).

Описаны статистические [2, 7], чередующиеся [3, 18] и блочные [19] донорно-акцепторные сополимеры. Чаще всего их синтез осуществляют поликонденсацией двух мономеров, один из которых электроноизбыточный, другой – электронодефицитный. В большинстве работ были использованы электронодонорные мономеры, содержащие в себе структурные единицы тиофена, карбазола, флуорена, трифениламина. В качестве электроноакцепторных мономеров описаны производные бензотиадиазола, бензоксадиазола, хиноксалина, нафтилимида. Среди других классов полигетероариленов, обладающих перспективными оптическими и люминесцентными свойствами, следует выделить термопластичные фталидсодержащие (со)полиариленэфиркетоны [20–22], которые были использованы в системах сбора тока кремниевых солнечных элементов, а также полиариленфталиды. Несопряженные ароматические полимеры, относящиеся к классу полиариленфталидов, имеют ряд ценных свойств, необходимых для применения в оптоэлектронике, в том числе в устройствах на основе нанопленок [23]. Это, прежде всего, оптическая прозрачность, наличие люминесценции без дополнительного допирования и электропроводность в тонких слоях [24–27]. Кроме того, высокие тепло-, термо- и хемостойкость, сочетающиеся с хорошими пленко-

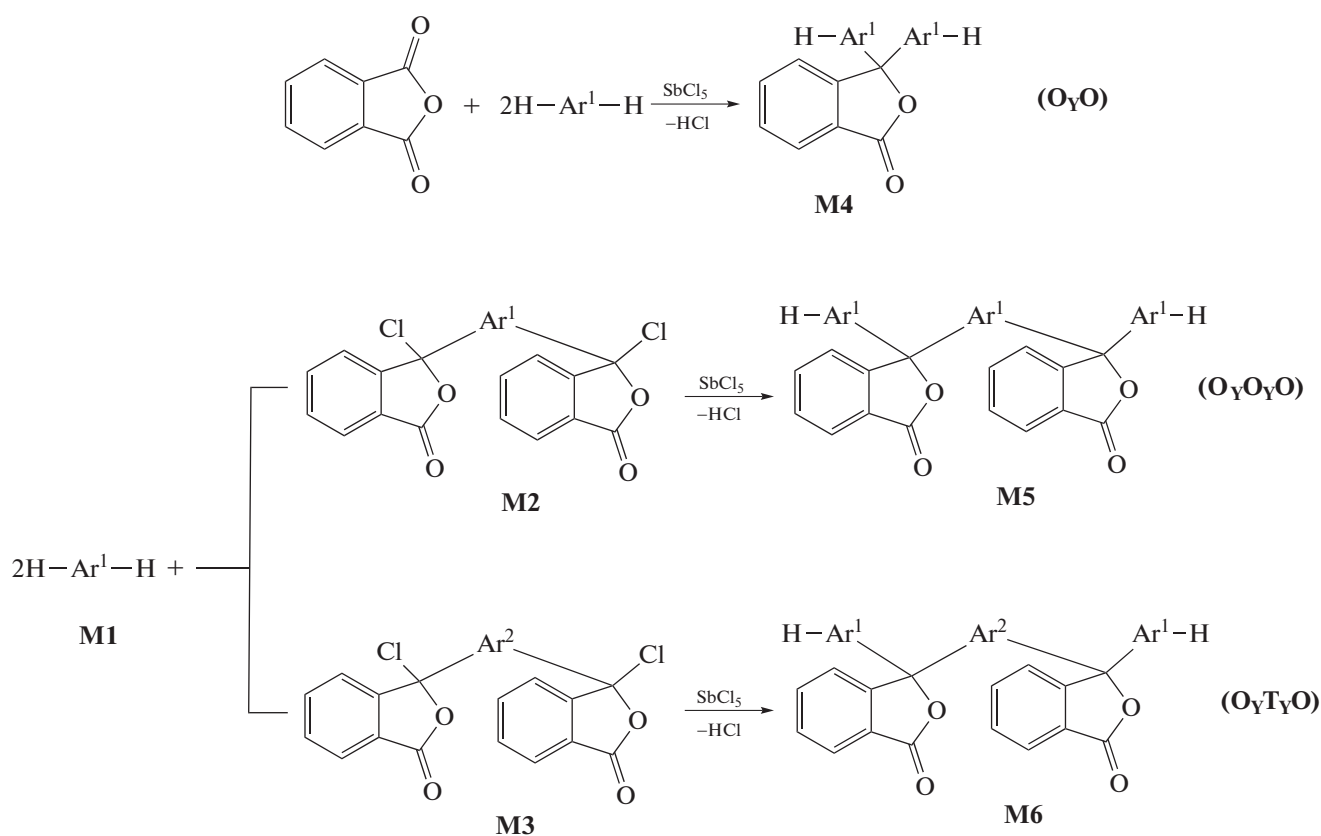
образующими свойствами и растворимостью в широком круге растворителей, делают эти полимеры технологически удобными материалами, пригодными для изготовления пленочных сцинтилляторов, работающих в агрессивных химических средах [28].

В настоящей работе осуществлен синтез и исследованы фотооптические и эмиссионные свойства ряда гомо- и регулярно-чередующихся полиарилефталидов периодического строения, в которых электроноакцепторная фталидная группа чередуется с электронодонорными дифенилоксидным и терфенильным фрагментами при различном их соотношении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономеров и полимеров

Для получения последовательно-упорядоченных (со)полиарилефталидов периодического строения с соотношением дифенилоксидных и терфенильных звеньев 2 : 1 и 3 : 1 поликонденсационным способом были синтезированы макромономеры диадного O_YO (**M4**) и триадного O_YO_YO , O_YT_YO (**M5**, **M6**) составов. 3,3-Бис-(4-феноксифенил)фталид (**M4**) получен ацилированием дифенилоксида *орто*-фталойлхлоридом, **M5** и **M6** взаимодействием дифенилоксида (**M1**) с дихлорангидами 4',4''-бис-(2-карбоксивензил)дифенилоксида (**M2**) и 4',4''-бис-(2-карбоксивензил)терфенила (**M3**) соответственно:



Строение синтезированных макромономеров подтверждено результатами элементного анализа, а также отнесением сигналов всех углеродных атомов (в гетероароматических фрагментах и во фталидном цикле) в ЯМР-спектрах этих соединений [29, 30].

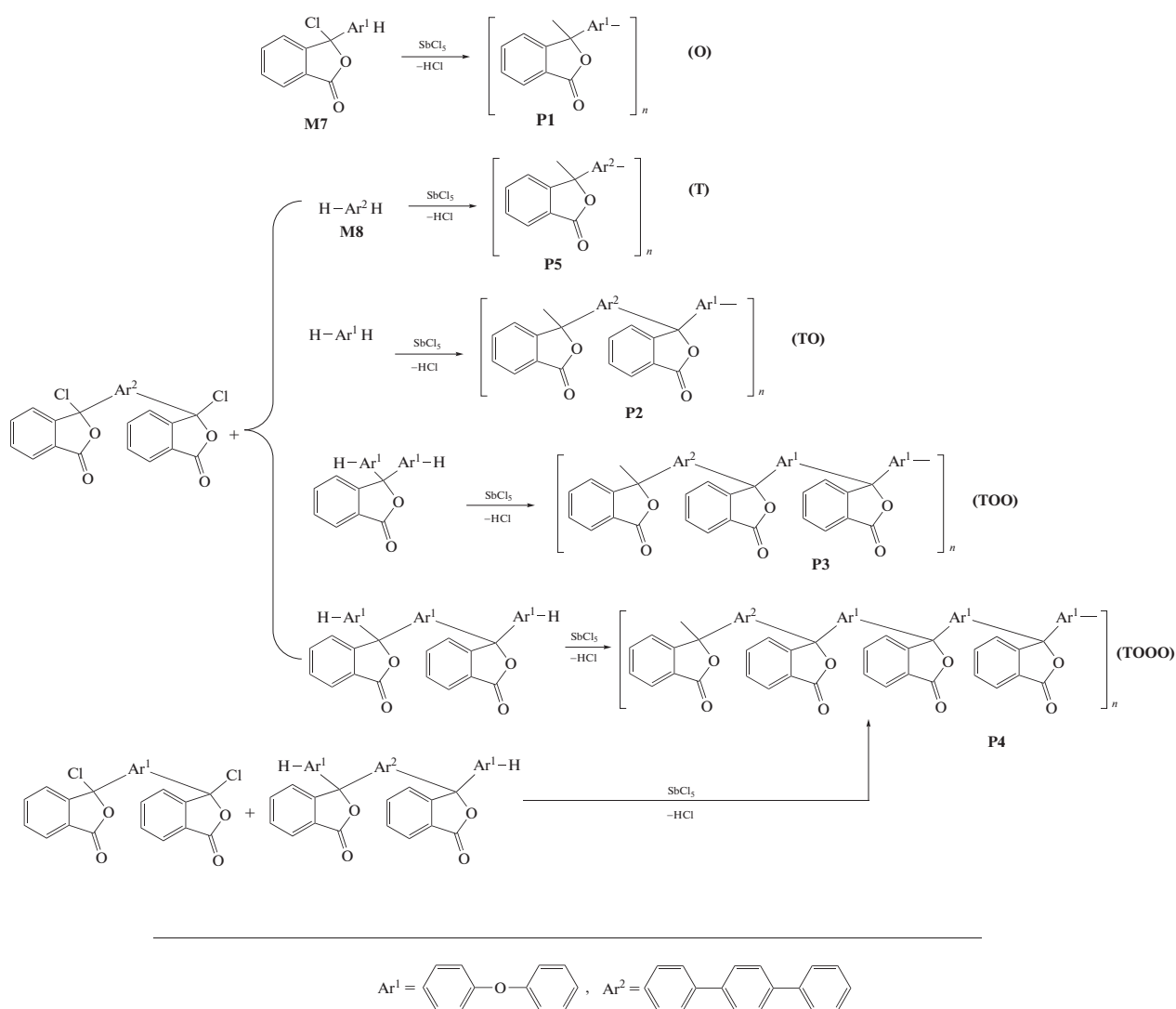
Синтез (со)полиарилефталидов

Описанные ранее гомополимеры (полидифенилоксифталид **P1**, политерфенилефталид **P5**) [30, 31], регулярно-чередующийся сополиари-

лефталид **P2** и периодический сополиарилефталид **P3** [30], а также новый сополимер периодического строения **P4** синтезированы по реакции электрофильного замещения Фриделя–Крафтса в среде нитробензола при $100^\circ C$ с использованием в качестве катализатора $SbCl_5$. Полимер **P1** получен самоконденсацией псевдохлорангида **M7**, **P2**, **P5** и **P3** – поликонденсацией “терфенильного” дихлорангида **M3** соответственно с дифенилоксидом (**M1**), терфенилом (**M8**) и 3,3-бис-(4-феноксифенил)фталидом (**M4**).

Сополиариленфталид Р4 с одним терфениленовым и тремя дифениленоксидными фрагментами синтезирован двумя способами. В первом случае

терфениленовый фрагмент вводился в цепь сополимера в виде мономерного остатка дихлорангидрида (М3), а во втором – в составе макромономера М6:



Методом гель-проникающей хроматографии определены молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров (табл. 1), а методом спектроскопии ЯМР ¹³С установлено их строение (рис. 1–3).

Наиболее характерными, однозначно доказывающими наличие в (со)полиариленфталиде фталидных групп, являются претерпевающие диадное расщепление две группы атомов: одновременно принадлежащие и фталидной группе и основной цепи узловые sp³-гибридизированные атомы, (резонируют в области 90 м.д.) а также углеродные атомы карбонильной группы (резонируют в области 169 м.д.). В основной цепи наиболее характерными считаются “прикислородные” четвертичные атомы центрального дифениленоксидного фрагмента триад ОQT,

ООО, ТОО (P4), ТОТ (P2), сигналы которых регистрируются в области 156–157 м.д. (рис. 1–3), а также четвертичные атомы терфенильного фрагмента (140–142 м.д.). Состав сополимеров, рассчитанный по интенсивностям диадных сигналов фталидных атомов и триадных сигналов атомов ароматических (гетероароматических) фрагментов основной цепи, полностью соответствует теоретическому.

Фотофизические свойства (со)полиариленфталидов

Агрегационное поведение, обусловленное конформационными переходами макромолекул, играет существенную роль в фотофизике сопряженных донорно-акцепторных полимеров [32–34].

Таблица 1. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики (со)полиариленфталидов

(Со)полимеры	Условия синтеза			$M_n \times 10^{-3}$		$[\eta]$, дл/г
	SbCl ₅ , мол. %	общая концентрация мономеров, моль/л	продолжительность синтеза, мин	ЯМР ¹³ C	ГПХ	
P5	7.5	1.0	300	—	—	1.24
P2	10.0	1.0	300	63.3	65.0	1.22
P3	10.0	1.0	300	54.3	56.5	0.79
P4*	7.5	0.5	540	20.0	22.4	0.46
P4**	7.5	0.5	390	20.0	20.0	0.34
P1	7.5	1.0	300	—	—	1.29

*Образец синтезирован из мономеров М3 и М5 (использован для исследования фотофизических свойств); **образец синтезирован из мономеров М2 и М6.

Как правило, растворы таких полимеров, в которых макромолекулы существуют в виде равномерно набухших клубков, и твердые полимеры с плотно упакованными макромолекулами проявляют различные эмиссионные свойства и демонстрируют различные механизмы переноса энергии

при их фотовозбуждении. Для полимеров в растворах в большей степени характерен внутрицепной перенос заряда с донорного на акцепторный фрагмент экситона, а в твердых полимерах — межцепной перенос внутри упорядоченных полимерных доменов, образованных за счет π–π-

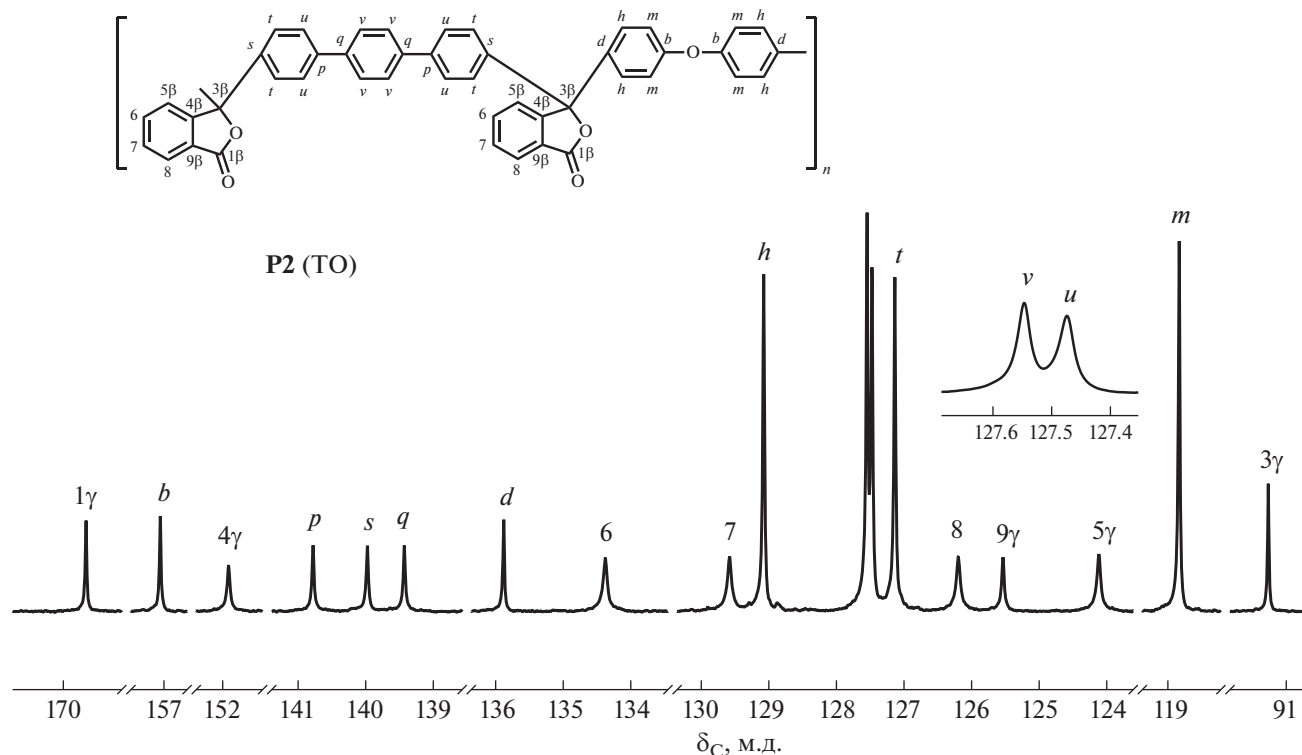


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³C регулярно-чередующегося сополиариленфталида P2 (ТО). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

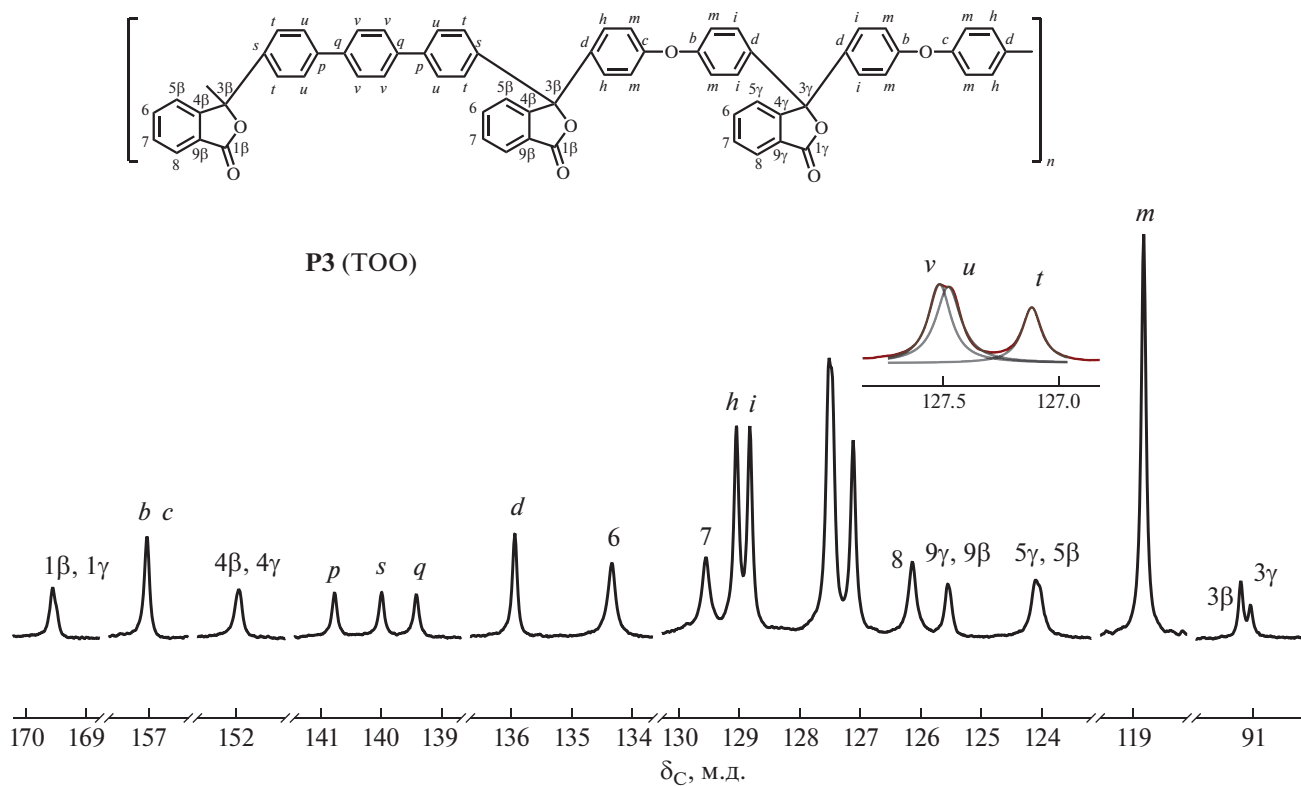


Рис. 2. Спектр ЯМР ¹³C периодического сополиарилефталгида P3 (TOO).

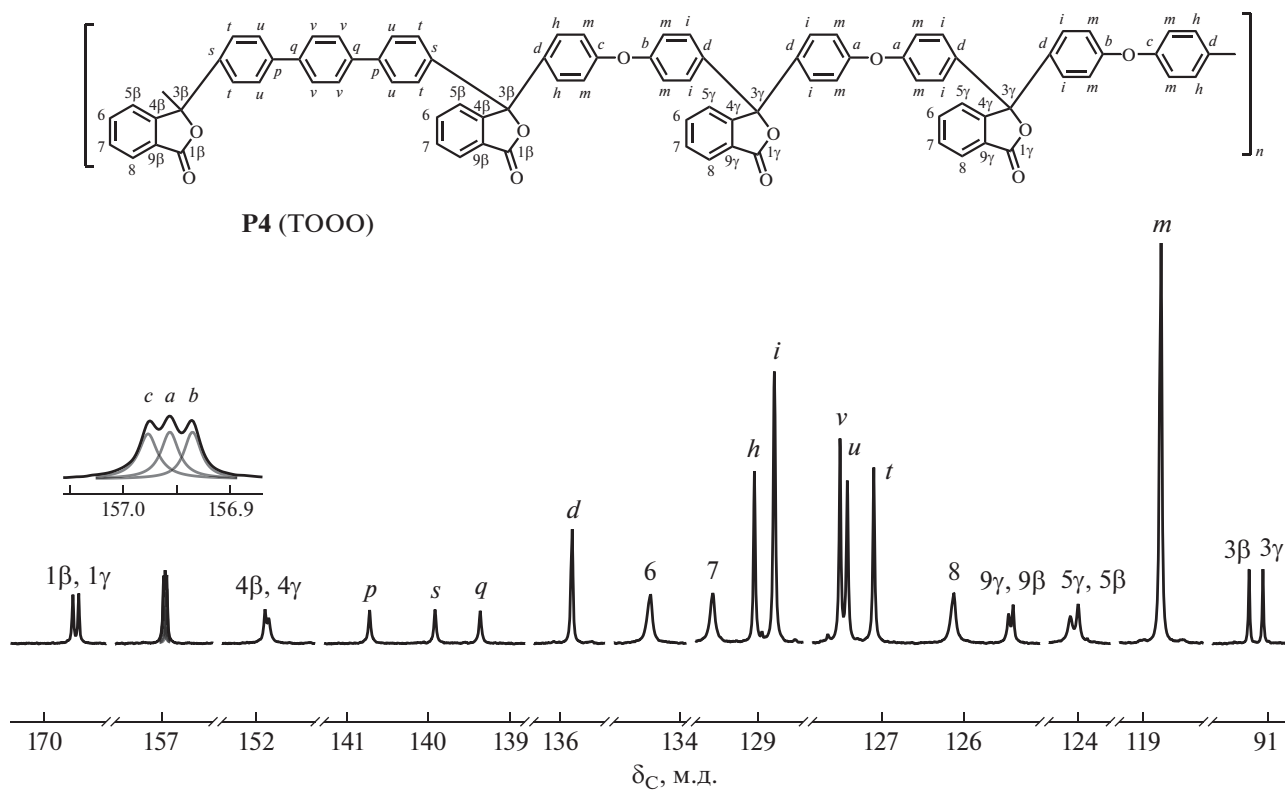


Рис. 3. Спектр ЯМР ¹³C периодического сополиарилефталгида P4 (TOOO).

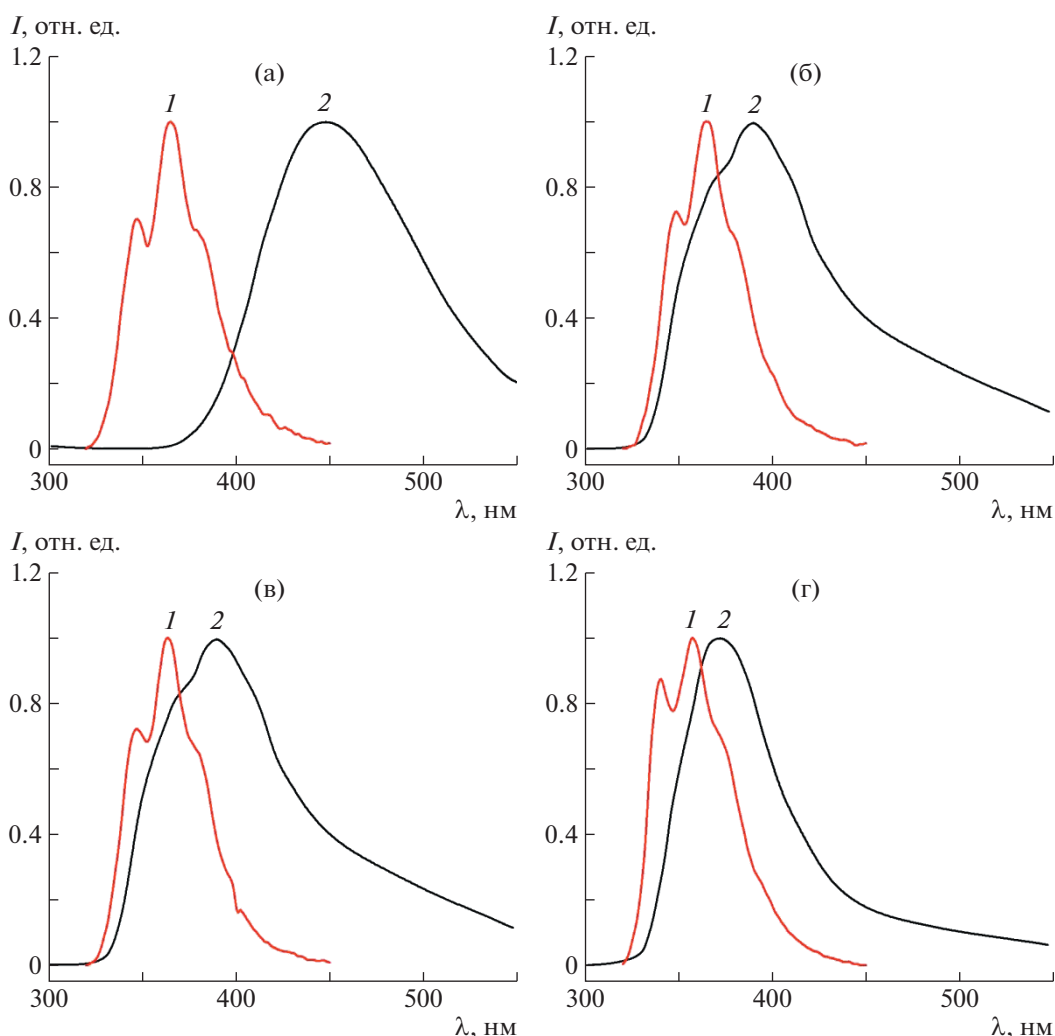


Рис. 4. Спектры флуоресценции полимеров P5 (а), P2 (б), P3 (в) и P4 (г) в растворах (1) и пленках (2).

стэкинга отдельных полисопряженных фрагментов макромолекул, и аннигиляция поляронной пары. Отмеченные выше различия в фотофизике сопряженных донорно-акцепторных полимеров в растворенном и в твердом состояниях проявляются и у (со)полиарилефталидов, относящихся к классу несопряженных полимеров (рис. 4).

В спектрах растворов P1–P5 в хлористом метиле регистрируется широкая полоса с двумя наиболее ярко выраженными максимумами, центрированными при 346 и 360 нм, которые совпадают с максимумами излучения в спектрах терфенила M8 [35]. Введение в полимерную цепь от одного до трех дифенилоксифталидных групп никак не отражается на положении этих максимумов, но приводит к закономерному понижению интенсивности флуоресценции (рис. 5а). Иная картина наблюдается в спектрах тонких пленок этих (со)полимеров при изменении соотношения

дифенилоксидных и терфениленовых фрагментов. В этом случае увеличение удельного содержания терфенильных фрагментов в полимерных звеньях вызывает смещение максимумов флуоресценции в более длинноволновую область (рис. 5б). Формально политерфенилефталид можно рассматривать как фталидсодержащий полифенилен. Для полимеров полифениленового ряда, в частности полифлуорена, красный сдвиг связывают с образованием *J*-агрегатов, которые образуются посредством π – π -взаимодействия между близкорасположенными хромофорами [36]. Можно ожидать, что с уменьшением удельной доли терфениленовых фрагментов в сополимерах P1–P5, вероятность π – π -стэкинга и толщина образующейся стопки хромофоров уменьшается, что приводит к гипсофлорному сдвигу максимумов эмиссионных кривых.

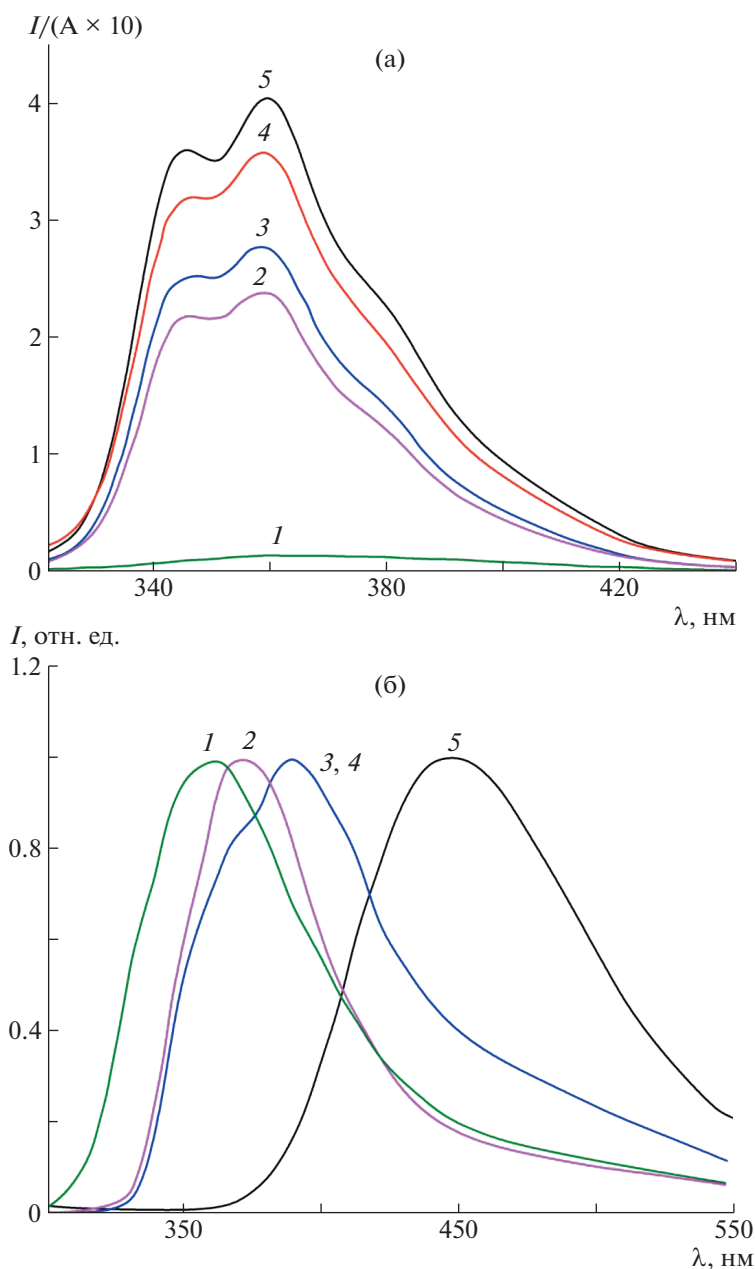


Рис. 5. Скорректированные спектры флуоресценции (со)полиарилефталидов P1 (1), P4 (2), P3 (3), P2 (4) и P5 (5): а – приведенные к одной концентрации спектры растворов в CH₂Cl₂; б – нормированные спектры полимерных пленок.

Для подтверждения предположения об образовании агрегатов был использован один из приемов спектрального распознавания агрегации, состоящий в применении “отравляющего” растворителя и формировании агрегированных цепей в полимерной суспензии путем добавления “плохого” растворителя к раствору полимера в “хорошем” растворителе [37, 38]. Как видно на рис. 6, прибавление “плохого” растворителя к растворам (со)полиарилефталидов P2–P5 в дихлорметане влечет сдвиг спектров фотолуминес-

ценции в длинноволновую область, что может свидетельствовать о протекании процессов ассоциации макромолекул, приводящих к образованию агрегатов с упорядоченной надмолекулярной структурой. Кроме того, в процессе титрования наблюдается увеличение низкоэнергетического плеча, которое максимально для политерфенилефталидов P5, указывающее на появление внутримолекулярных контактов терфениленовых фрагментов по мере сжатия полимерного клубка.

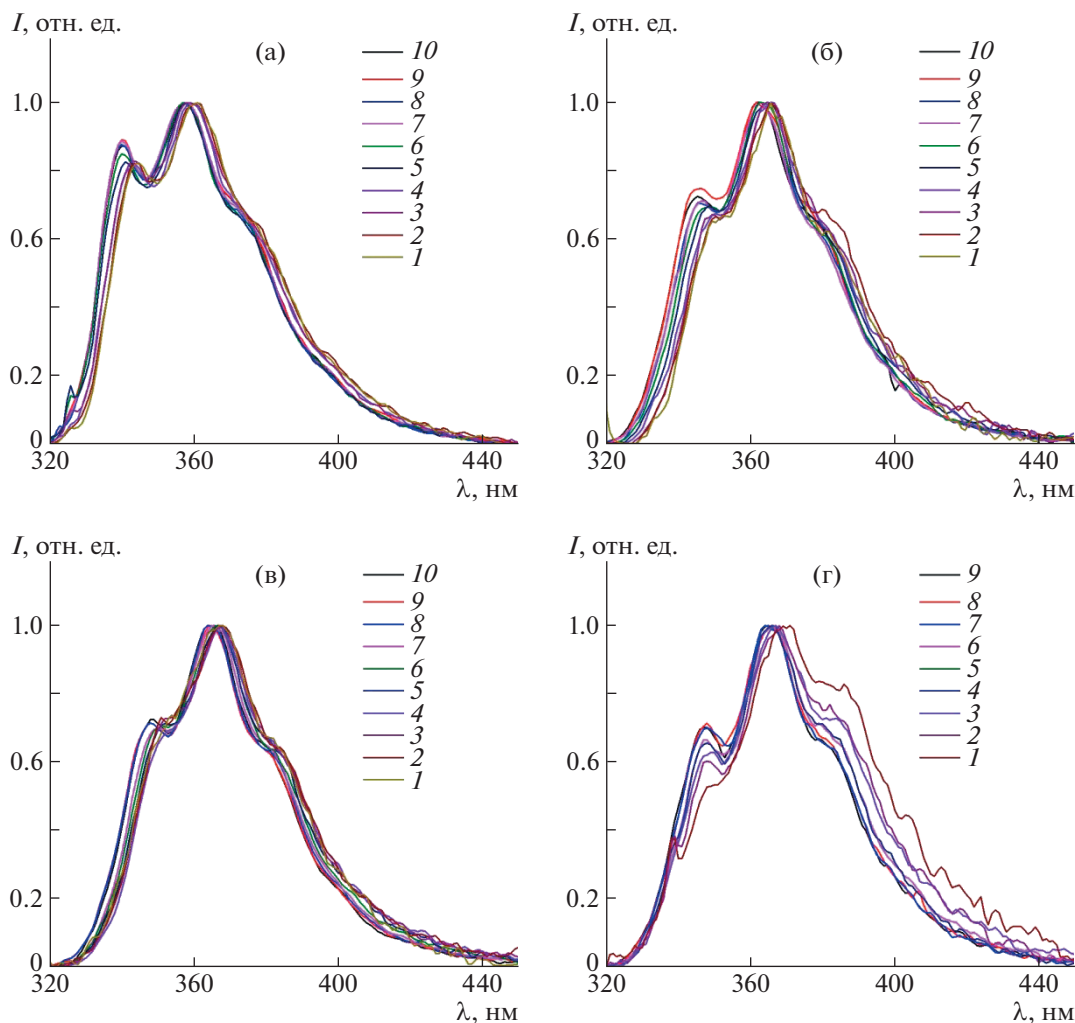


Рис. 6. Нормированные спектры флуоресценции растворов (со)полиариленфталидов P4 (а), P3 (б), P2 (в) и P5 (г) в смеси хлористого метилена и гептана различного состава: а–в – $[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 55$ (1), 60 (2), 65 (3), 70 (4), 75 (5), 80 (6), 85 (7), 90 (8), 95 (9) и 100% (10); г – $[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 80$ (1), 82.5 (2), 85 (3), 87.5 (4), 90 (5), 92.5 (6), 95 (7), 97.5 (8) и 100% (9).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Для синтеза двух гомополиариленфталидов и трех последовательно-упорядоченных сополиариленфталидов использовали псевдодихлорангидриды M2 и M3, полученные из соответствующих дикислот 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида и 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила; *n*-терфенил M8 марки «сцинтилляционный» ($T_{\text{пл}} = 212\text{--}213^\circ\text{C}$); дифенилоксид M1 квалификации ч. (перегоняли в вакууме при 94 град/1 мм рт.ст. и $T_{\text{пл}} = 26\text{--}27^\circ\text{C}$); нитробензол квалификации о.с.ч. (99+%, $T_{\text{пл}} = 5\text{--}6^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 210\text{--}211^\circ\text{C}$); хлористый метилен квалификации ч. (перегоняли, выдерживали над ситами 4 Å, ректифицировали, $T_{\text{кип}} = 40.1^\circ\text{C}$); SbCl_5 квалификации ч. без-

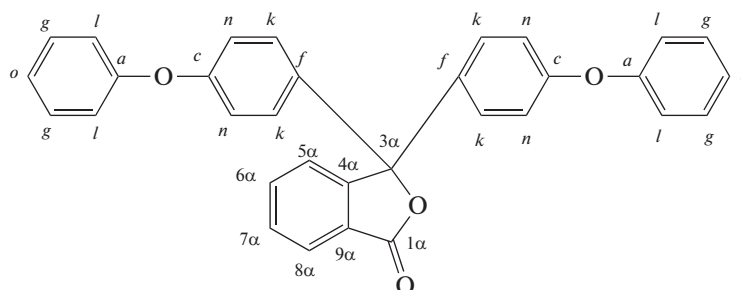
водный ($T_{\text{пл}} = 2.8^\circ\text{C}$); AlCl_3 квалификации ч. безводный (очищали сублимацией в токе аргона).

Синтетические методы

3,3-Бис-(4-феноксифенил)фталид (M4). В двухгорловую колбу, снабженную обратным воздушным холодильником и механической мешалкой с гидрозатвором, вносили 50.3329 г (0.1 моля) *o*-фталоилдихлорида, 37.4462 г (0.22 моля) дифенилоксида и 100.0 мл дихлорэтана. Затем осторожно, не допуская повышения температуры выше 40°C , добавляли 37.2 г (0.28 моля) хлористого алюминия. По окончании синтеза реакционную массу выливали в подкисленную соляной кислотой воду со льдом, после чего промывали водой до нейтральной реакции. Синтезированный мономер очищали от избытка

дифенилоксида отгонкой с водяным паром и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получили продукт в виде стеклообразной массы

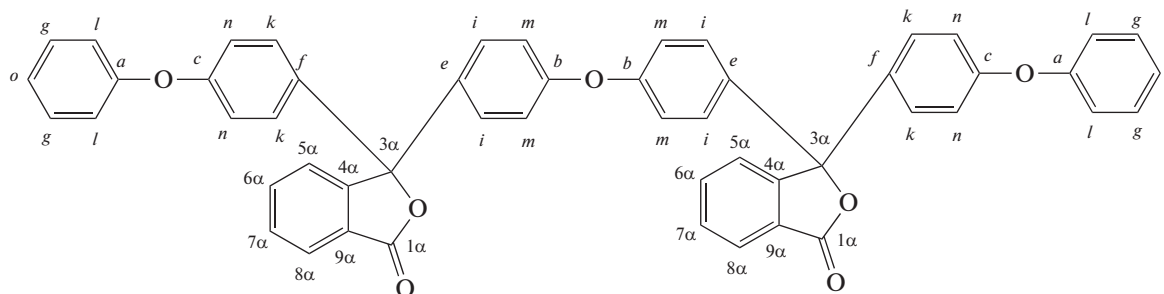
желтого цвета ($T_{пл} = 58-60^{\circ}\text{C}$). Найдено, %: С – 81.30; Н – 4.52. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4$: С – 81.69; Н – 4.71:



Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м.д.: 91.16 ($\text{C}^{3\alpha}$); 118.15 (C^n); 119.42 (C^l); 123.86 (C^o); 124.05 ($\text{C}^{5\alpha}$); 125.51 ($\text{C}^{9\alpha}$); 125.07 ($\text{C}^{8\alpha}$); 128.73 (C^k); 129.48 ($\text{C}^{7\alpha}$); 127.87 (C^g); 134.26 ($\text{C}^{6\alpha}$); 135.26 (C^f); 152.16 ($\text{C}^{4\alpha}$); 156.36 (C^c); 157.78 (C^a); 169.66 ($\text{C}^{1\alpha}$).

Бис-[(3-(4-феноксифенил)-2-бензофуран-1(3H)-3-ил)фенил]оксид (M5). В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, счетчиком пузырьков и механической мешалкой с гидрозатвором, помещали дихлорангидрид 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида M2 в количестве (0.0165 моля), дифенилоксид M1 (0.225 моля) и 15 мл нитробензола. Смесь нагревали до 100°C в течение 5 мин, после чего приливали 0.19 мл (19.5 мол. %) SbCl_5 . Реакционную массу выдерживали при этой температуре и перемешивании в течение 5 ч, охлаждали, фильтровали и высаживали в подкисленную воду со льдом. Реакционную массу очищали от избыточного дифенилоксида перегонкой с водяным паром. Мономер дополнительно очищали перекристаллизацией из этанола. Выделенный после перекристаллизации с углем мономер представлял собой кристаллический блестящий порошок ($T_{пл} = 120-122^{\circ}\text{C}$). Найдено, %: С – 79.82; Н – 4.07. Вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_7$: С – 81.03; Н – 4.45:

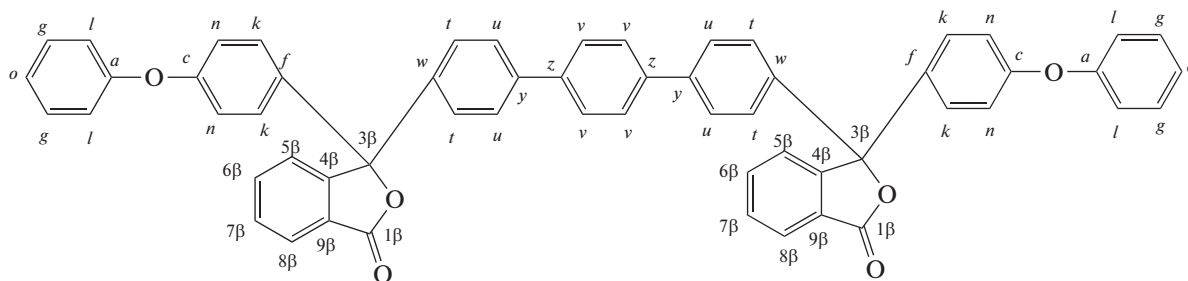
ние 5 мин, после чего приливали 0.19 мл (19.5 мол. %) SbCl_5 . Реакционную массу выдерживали при этой температуре и перемешивании в течение 5 ч, охлаждали, фильтровали и высаживали в подкисленную воду со льдом. Реакционную массу очищали от избыточного дифенилоксида перегонкой с водяным паром. Мономер дополнительно очищали перекристаллизацией из этанола. Выделенный после перекристаллизации с углем мономер представлял собой кристаллический блестящий порошок ($T_{пл} = 120-122^{\circ}\text{C}$). Найдено, %: С – 79.82; Н – 4.07. Вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_7$: С – 81.03; Н – 4.45:



Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м.д.: 91.17 ($\text{C}^{3\alpha}$); 118.11 (C^n); 118.75 (C^m); 119.41 (C^l); 123.87 (C^o); 124.01 ($\text{C}^{5\alpha}$); 125.42 ($\text{C}^{9\alpha}$); 126.08 ($\text{C}^{8\alpha}$); 128.70 (C^k); 128.79 (C^i); 129.47 ($\text{C}^{7\alpha}$); 129.85 (C^g); 134.30 ($\text{C}^{6\alpha}$); 135.09 (C^f); 135.96 (C^e); 152.0 ($\text{C}^{4\alpha}$); 156.28 (C^c); 156.92 (C^b); 157.79 (C^a); 169.63 ($\text{C}^{1\alpha}$).

3,3'-(1,1':4',4''-Терфенил-4',4''-диил)-бис-[(3-(4-феноксифенил)-2-бензофуран-1(3H)] (M6). В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, счетчиком пузырьков и механической мешалкой с гидрозатвором, помещали дихлорангидрид 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила M3 в количестве (0.0165 моля), дифенилоксид M1 (0.66 моля) и

16.5 мл нитробензола. Смесь нагревали до 100°C в течение 5 мин, после чего приливали 0.42 мл (20 мол. %) SbCl_5 . Реакционную массу выдерживали при этой температуре и перемешивании в течение 5 ч, охлаждали, фильтровали. Реакционную массу очищали от избыточного дифенилоксида высаживанием в четырехкратный избыток объема гексана с дальнейшим трехкратным промыванием осадка гексаном. Мономер дополнительно очищали экстракцией с последующей перекристаллизацией этиловым спиртом, изобутиловым спиртом и хлороформом с активированным углем. После перекристаллизации получили мономер M6. Найдено, %: С – 83.07; Н – 4.11. Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_6$: С – 83.84; Н – 4.61:



Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м.д.: 91.34 ($\text{C}^{3\delta}$); 118.17 (C^n); 119.45 (C^k); 123.89 (C^o); 124.01 ($\text{C}^{5\delta}$); 125.41 ($\text{C}^{9\delta}$); 126.13 ($\text{C}^{8\delta}$); 127.10 (C^f); 127.46 (C^u); 127.54 (C^v); 128.97 (C^k); 129.50 ($\text{C}^{7\delta}$); 129.89 (C^g); 134.31 ($\text{C}^{6\delta}$); 135.12 (C^f); 139.42 (C^z); 140.09 (C^w); 140.72 (C^y); 152.0 ($\text{C}^{4\delta}$); 156.36 (C^c); 157.88 (C^a); 169.69 ($\text{C}^{1\delta}$).

Сополимер P2. В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, счетчиком пузырьков и механической мешалкой с гидрозатвором, вносили 2.2520 г (0.0040 моля) дихлорангидрида 4',4''-*бис*-(2-карбокситерфенил)терфенила М3, 0.6803 г (0.0040 моля) дифенилоксида М1 и 4.0 мл нитробензола. Смесь нагревали до 100°C в течение 5 мин, после чего вносили 0.051 мл (10 мол. %) SbCl_5 . Реакционную массу перемешивали при этой температуре в течение 5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, разбавляли нитробензолом и высаживали в метиловый спирт. Выделенный полимер экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета (30–35 ч) и сушили при постепенном подъеме температуры от 50 до 100°C 16 ч и при 120°C в течение 48 ч.

Сополимер P3. В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, счетчиком пузырьков и механической мешалкой с гидрозатвором, вносили 2.25200 г (0.0040 моля) дихлорангидрида 4',4''-*бис*-(2-карбокситерфенил)терфенила М3, 1.88061 г (0.0040 моля) 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)фталата М4 и 4.0 мл нитробензола. Смесь нагревали до 100°C в течение 5 мин, после чего вносили 0.051 мл (10 мол. %) SbCl_5 . Реакционную массу перемешивали при этой температуре в течение 5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, разбавляли нитробензолом и высаживали в метиловый спирт. Выделенный полимер экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета (30–35 ч), сушили при постепенном подъеме температуры от 50 до 100°C 16 ч и при 120°C в течение 48 ч.

Сополимер P4. Синтез проводили двумя способами.

Способ 1. В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, счетчиком пузырьков и механической мешалкой с гидрозатвором, вносили 0.2841 г (0.0050 моля) дихлорангидрида 4',4''-*бис*-(2-карбокситерфенил)терфенила М3, 0.3887 г (0.0050 моля) *бис*-[3-(4-фе-

ноксифенил)-2-бензофуран-1(3*H*)-3-ил]фенилоксид М5 и 2.0 мл нитробензола. Смесь нагревали до 100°C в течение 5 мин, после чего вносили 0.006 мл (7.5 мол. %) SbCl_5 . Реакционную массу перемешивали при этой температуре 9 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, разбавляли нитробензолом и высаживали в метиловый спирт. Выделенный полимер экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета (30–35 ч), сушили при постепенном подъеме температуры от 50 до 100°C 16 ч и при 120°C в течение 48 ч.

Способ 2. Аналогично способу 1 осуществляли поликонденсацию эквимольного количества дихлорангидрида 4',4''-*бис*-(2-карбокситерфенил)терфенилоксида М2 и 3,3'-(1,1':4',4''-терфенил-4',4''-диил)-*бис*-[3-(4-феноксифенил)-2-бензофуран-1(3*H*)] М6 в растворе нитробензола при концентрации мономеров 0.5 моль/л растворителя; катализатор пятихлористой сурьмы SbCl_5 (7.5 мол. %) при 100°C в течение 9 ч. Выделение полимера аналогично первому способу.

Приборы и методы исследования

Определение молекулярной массы методом гель-проникающей хроматографии проводили на жидкостном хроматографе фирмы "Waters GPC 2000", оснащенном четырьмя колонками, заполненными микрогелем 53 ("Mickrogel") фирмы "Shimadzu" с размерами пор $1 \times (10^3 - 10^6)$ Å, температура разделения – 30°C, элюент – хлороформ и тетрагидрофуран. Значения M_w и M_n находили из универсальной калибровочной зависимости.

Относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкости полиарилефталатов определяли в хлороформе при 25 ± 0.01 °C, используя капиллярный вискозиметр Уббелюде ($c = 0.5$ г/дл, $T = 25$ °C), согласно методике [39].

Спектры ЯМР ^{13}C низкомолекулярных соединений и полимеров записывали на спектрометре "Bruker Avance III" ("Bruker Biospin AG", Германия), 500 МГц. Все спектры снимали в растворе CDCl_3 . Внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Скорректированные спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлюориметре "СМ-2203". Фотовозбуждение полимерных пленок проводили под углом 35°, растворов в кварцевой кювете (90°, $l = 1$ см). Спектральное разрешение – 2 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована серия высокотермо-, тепло- и хемостойких донорно-акцепторных сополимеров класса полиариленфталидов с регулируемым цветом фотолюминесценции. В тонких пленках и агрегатах, образующихся при ухудшении термодинамического качества растворителя, обнаружена хромофорная агрегация, сопровождающаяся красным смещением в спектрах фотолюминесценции. Данные полимеры могут быть использованы для изготовления пленочных сцинтилляторов, работающих при повышенных значениях температуры в агрессивных химических средах. В настоящее время ведутся работы по установлению природы хромофорных групп и механизма передачи энергии в исследованных сополимерах.

Все люминесцентные измерения и регистрация спектров ЯМР проведены на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” и “Агидель” Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Работа выполнена в рамках Госзадания по темам №№ 122031400279-9, 122031400282-9, 122031400255-3 и 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cimrova V., Kminek I., Pavlackova P., Vyprachticky D. // ECS Transactions. 2011. V. 33. P. 119.
2. Singhal S., Yadav P., Naqvi S., Gupta S., Patra A. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 3484.
3. Neumann K., Thelakkat M. // Proc. of SPIE. 2012. V. 8477. P. 84771N.
4. Nosova G.I., Lypenko D.A., Smyslov R. Yu., Berezin I.A., Zhukova E.V., Mal'tsev E.I., Dmitriev A.V., Litvinova L.S., Solovskaya N.A., Dobrokhотов O.V., Abramov I.G., Yakimanskii A.V. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 1. P. 59.
5. Nosova G.I., Litvinova L.S., Berezin I.A., Zhukova E.V., Smyslov R. Yu., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 1. P. 8.
6. Kopylova T.N., Gadirov R.M., Degtyarenko K.M., Tel'minov E.N., Solodova T.A., Ponyavina E.N., Nikonov S. Yu., Nosova G.I., Solovskaya N.A., Berezin I.A., Il'gach D.M., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 4. P. 399.
7. Jessop I.A., Diaz F.R., Terraza C.A., Tundidor-Camba A., Leiva A., Cattin L., Bernede J.-C. // Polymers. 2018. V. 10. P. 553.
8. Uddin A., Plunkett K.N. // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. P. 3165.
9. Cong S., Chen J., Wang L., Lan L., Wang Y., Dai H., Liao H., Zhou Y., Yu Y., Duan J., Li Z., McCulloch I., Yue W. // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. P. 2201821.
10. Akkuratov A.V., Troshin P.A. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 4. P. 414.
11. Ie Y., Aso Y. // Polym. J. 2017. V. 49. P. 13.
12. Keshtov M.L., Godovskii D. Yu., Kuklin S.A., Wang L., Konstantinov I.O., Krayushkin M.M., Khokhlov A.R. // Dokl. Chem. 2016. V. 470. № 2. P. 283.
13. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Zou Y., Khokhlov A.R., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Sharma G.D. // Dokl. Phys. Chem. 2020. V. 495. № 2. P. 196.

14. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Khokhlov A.R., Godovsky D. Yu., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Xie Zh., Sharma G.D. // Dokl. Phys. Chem. 2021. V. 496. № 1. P. 1.
15. Nosova G.I., Solovskaya N.A., Romashkova K.A., Yakimanskii A.V., Aleksandrova E.A., Kudryavtsev V.V. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 8. P. 901.
16. Pandey L., Risko C., Norton J.E., Bredas J.-L. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 6405.
17. Hedstrom S., Wang E., Persson P. // Mol. Phys. 2016.
18. Miao J., Li H., Wang T., Han Y., Liu J., Wang L. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 20998.
19. Wang J., Higashihara T. // MRS Online Proceedings Library. 2014. V. 1628. P. 550.
20. Chebotareva A.B., Untila G.G., Kost T.N., Stepanov A.S., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 165. P. 1.
21. Chebotareva A.B., Untila G.G., Kost T.N., Stepanov A.S., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. // Sol. Energy. 2019. V. 193. P. 828.
22. Chebotareva A.B., Kost T.N., Stepanov A.S., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 2. P. 368.
23. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.N., Gileva N.G., Kraikin V.A., Lachinov A.N. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 3. P. 243.
24. Antipin V.A., Mamykin D.A., Lachinov A.N., Kovalev A.A., Ostakhov S.S., Salazkin S.N., Kazakov V.P. // High Energy Chem. 2010. V. 44. № 4. P. 311.
25. Antipin V.A., Lachinov A.N., Mamykin D.A., Kovalev A.A., Ostakhov S.S., Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Kazakov V.P. // High Energy Chem. 2010. V. 44. № 4. P. 316.
26. Yusupov A.R., Rakhmееv R.G., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Nakaryakov A.S., Bunakov A.A. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 7. P. 1494.
27. Lezhnev S.K., Yusupov A.R., Galiev A.F., Kornilov V.M., Gadiev R.M., Lachinov A.N. // JETP Lett. 2019. V. 110. № 7. P. 447.
28. Salazkin S.N. // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 7–8. P. 203.
29. Gileva N.G., Nosovskaya I.I., Fatykhov A.A., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 2. P. 174.
30. Kraikin V.A., Fatykhov A.A., Sakhipova I.I., Sedova E.A., Egorov A.E., Salazkin S.N. // Magn. Reson. Chem. 2013. V. 51. P. 621.
31. Fatykhov A.A., Sedova E.A., Egorov A.E., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // Magn. Reson. Chem. 2017. V. 55. P. 958.
32. Wang K., Chen H., Zhang J., Zou Y., Yang Y. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. P. 3928.
33. Reid O.G., Pensack R.D., Song Y., Scholes G.D., Rumbles G. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 561.
34. Guo Z., Lee D., Schaller R.D., Zuo X., Lee B., Luo T., Gao H., Huang L. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 10024.
35. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984.
36. Deng Y., Yuan W., Jia Z., Liu G. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 14536.
37. Li Y., Nguyen D.D., Shetye K., Peng Z. // Int. J. Polym. Sci. 2020. V. 2020. P. 8866816.
38. So W.Y., Hong J., Kim J.J., Sherwood G.A., Chacon-Madrid K., Werner J.H., Shreve A.P., Peteanu L.A. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 10504.
39. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Аликханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Определение молекулярных весов полимеров. М.: Химия, 1964.