

УДК 541(64+14):535.37

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

© 2023 г. В. А. Крайкин<sup>a,\*</sup>, А. А. Фатыхов<sup>a</sup>, Н. Г. Гилева<sup>a</sup>, Т. А. Янгиров<sup>a</sup>,  
С. С. Остахов<sup>a</sup>, Р. Р. Каюмова<sup>a</sup>, А. В. Мамыкин<sup>a</sup>, С. Н. Салазкин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71, Россия

<sup>b</sup>Институт 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 макромомеры 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-

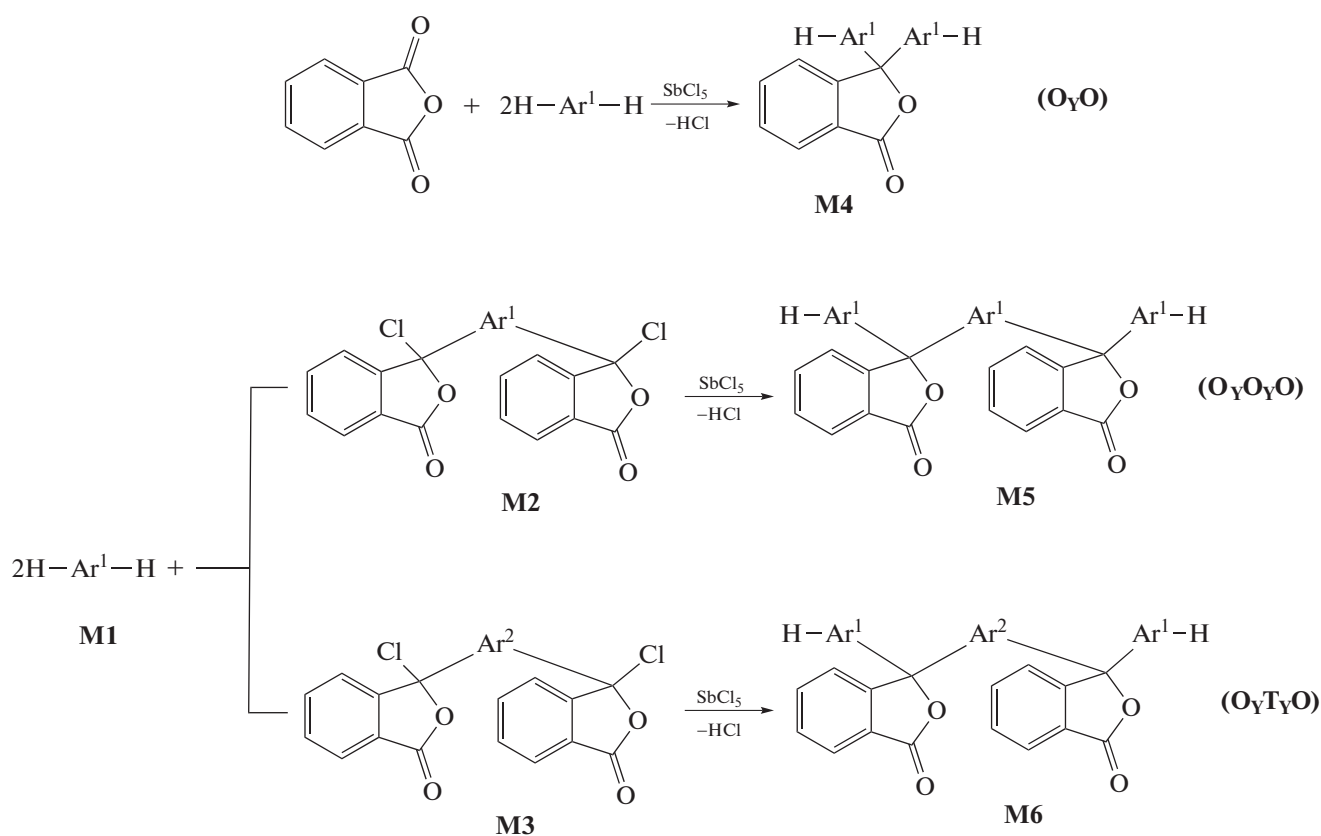
образующими свойствами и растворимостью в широком круге растворителей, делают эти полимеры технологически удобными материалами, пригодными для изготовления пленочных сцинтилляторов, работающих в агрессивных химических средах [28].

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].

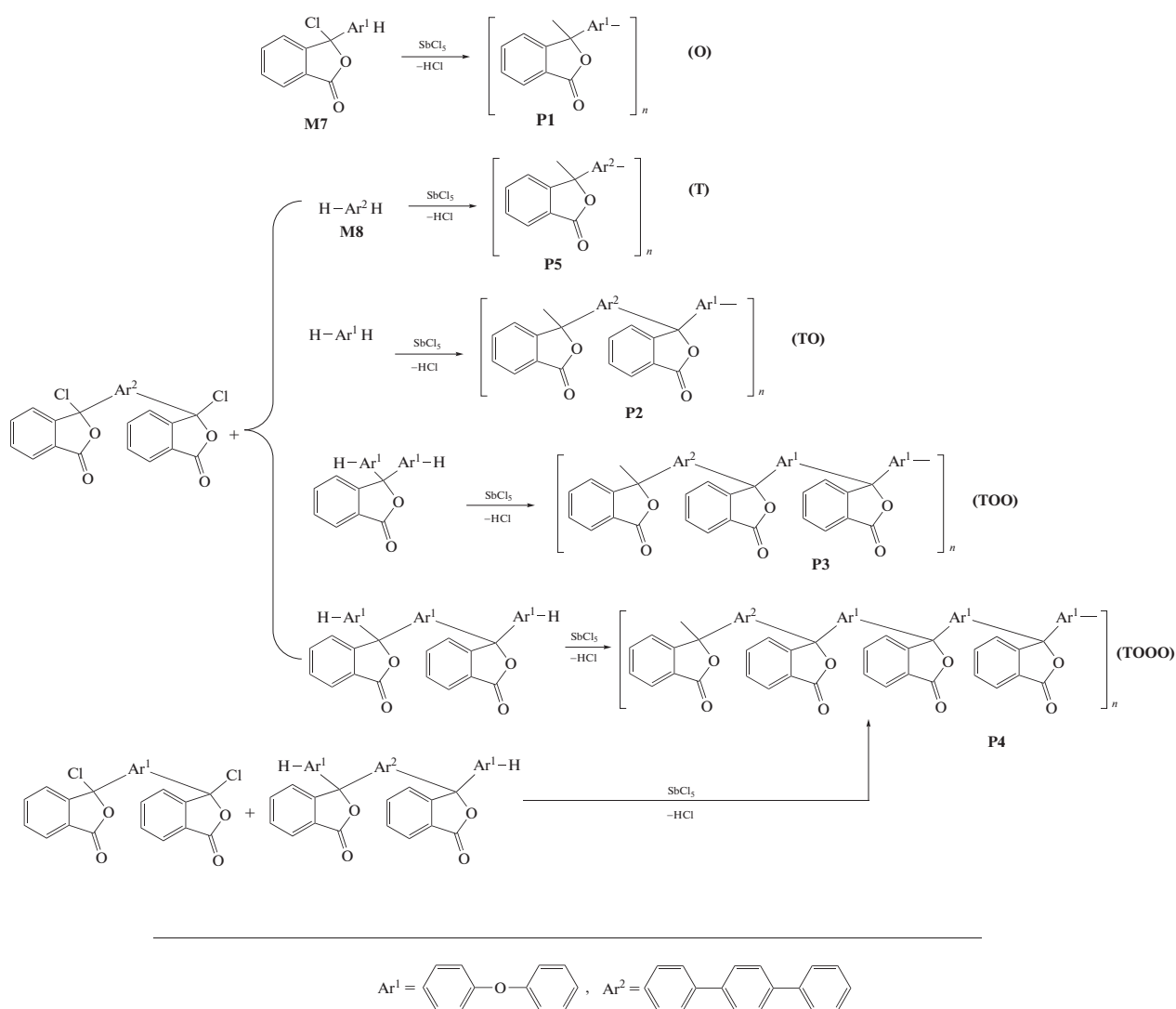
### Синтез (со)полиарилефталидов

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 <sup>13</sup>С 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 sp<sup>3</sup>-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].

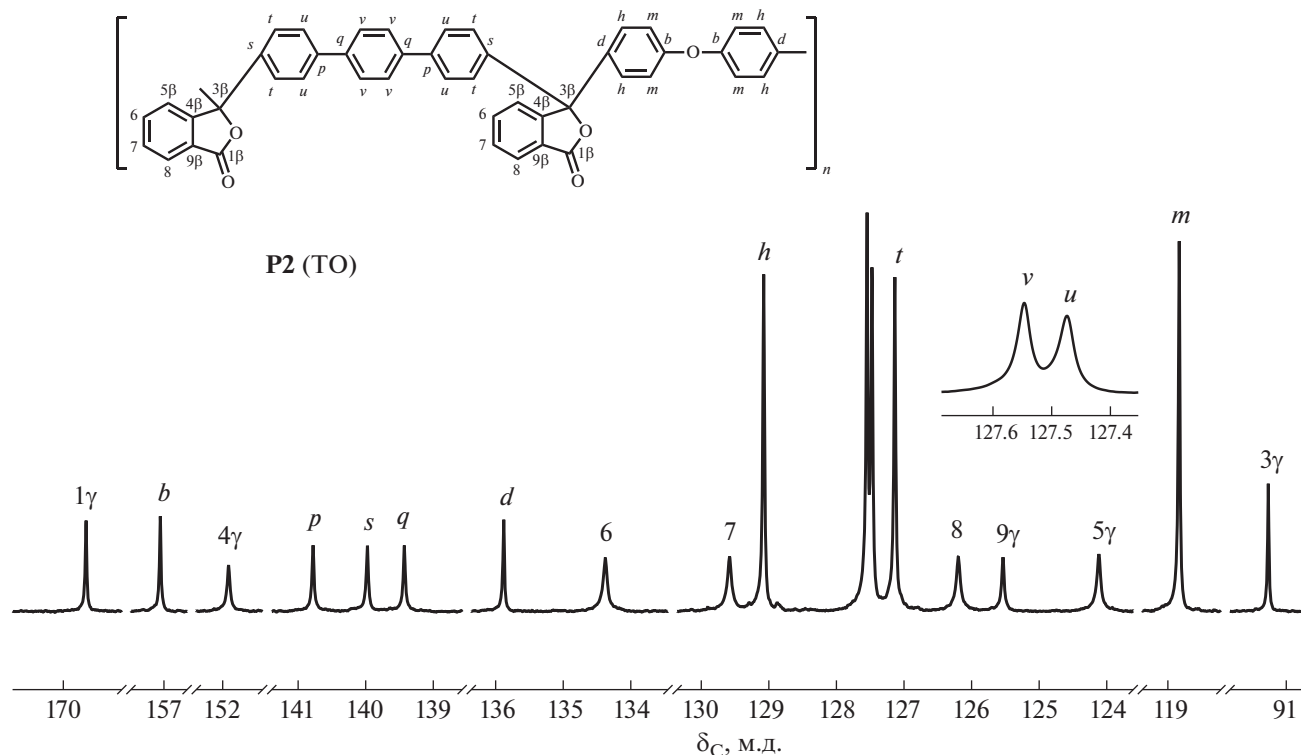
**Таблица 1.** Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики (со)полиариленфталидов

(Со)полимеры	Условия синтеза			$M_n \times 10^{-3}$		$[\eta]$ , дл/г
	SbCl <sub>5</sub> , мол. %	общая концентрация мономеров, моль/л	продолжительность синтеза, мин	ЯМР <sup>13</sup> 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 <sup>13</sup>C регулярно-чередующегося сополиариленфталида P2 (ТО). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

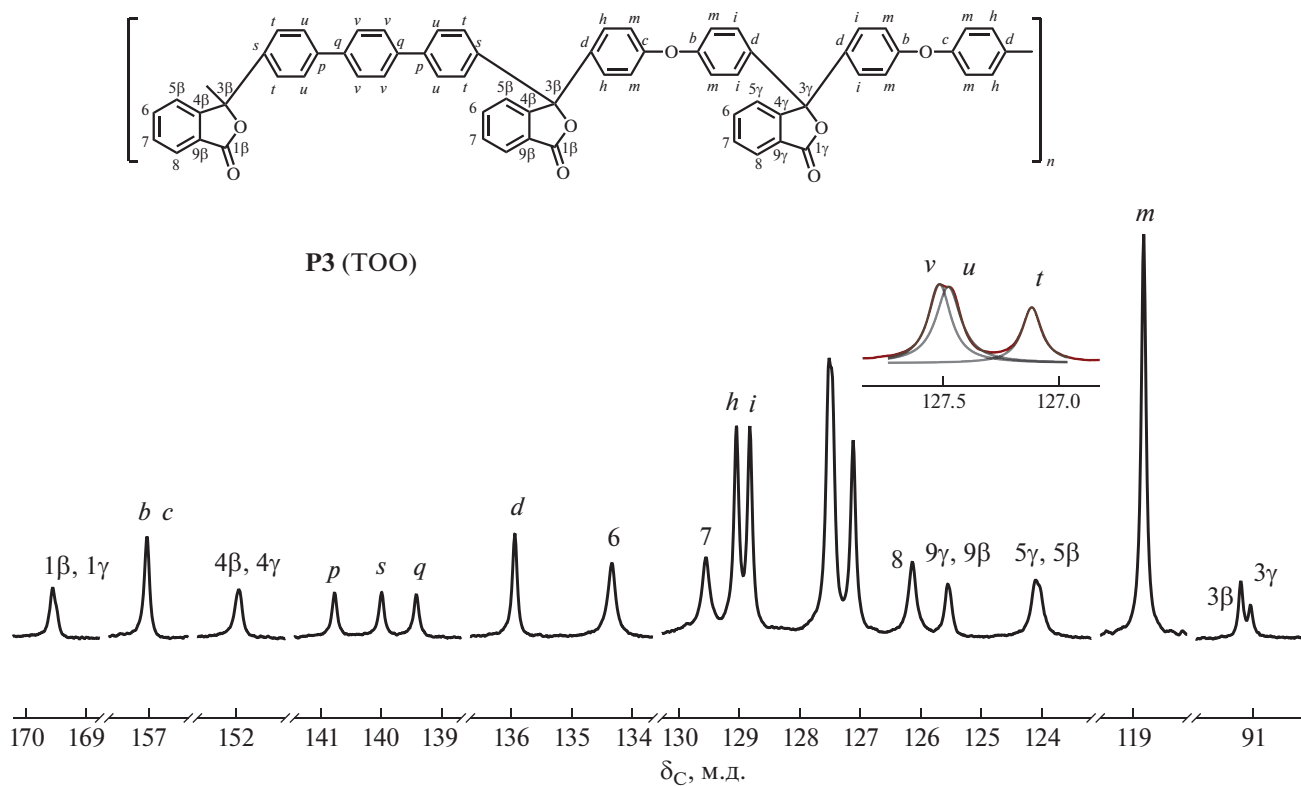


Рис. 2. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C периодического сополиарилефталгида P3 (TOO).

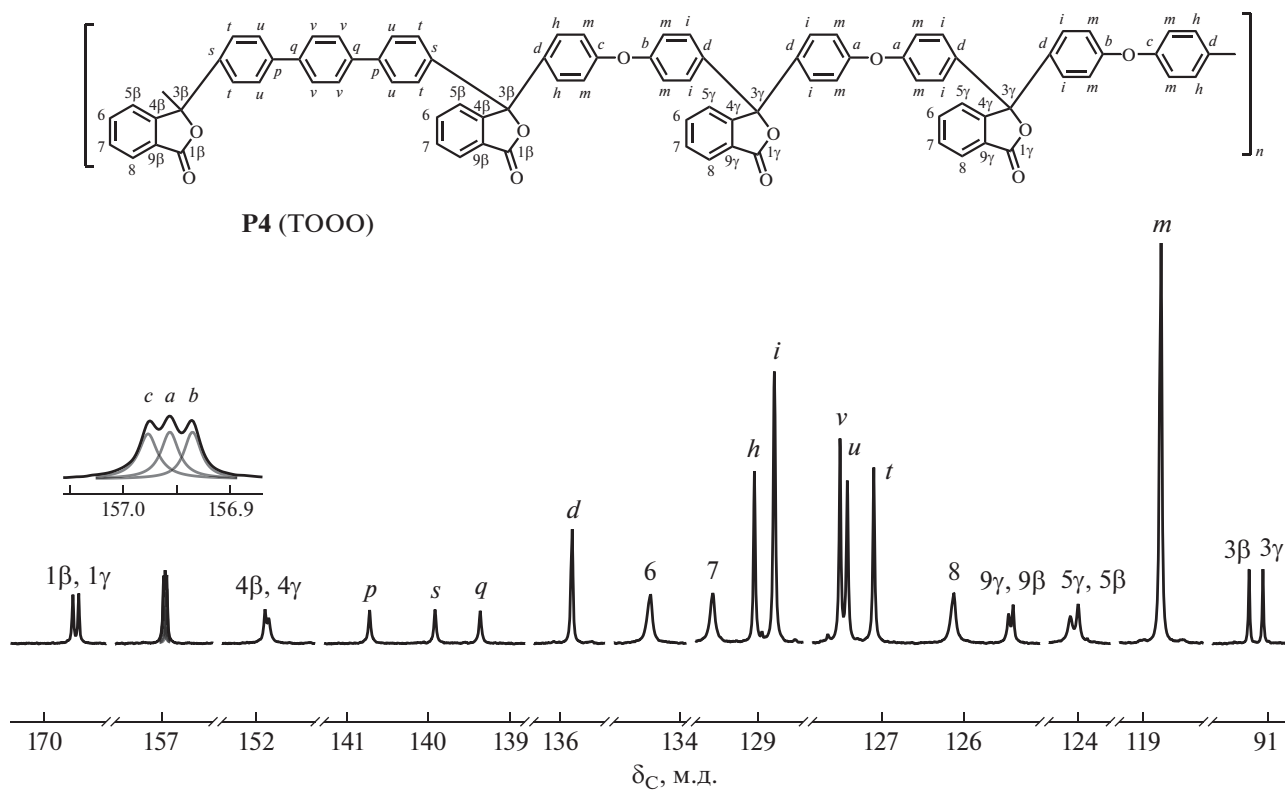


Рис. 3. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C периодического сополиарилефталгида P4 (TOOO).

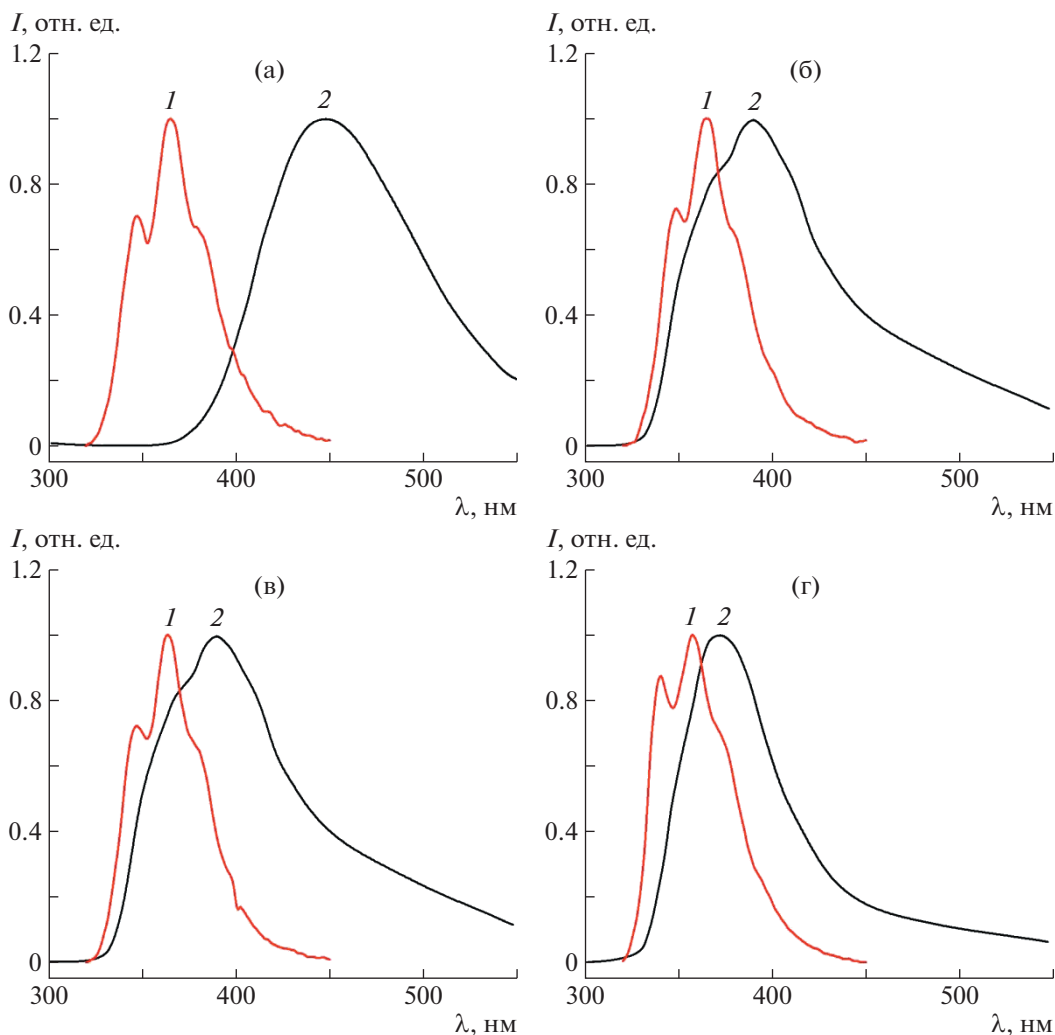
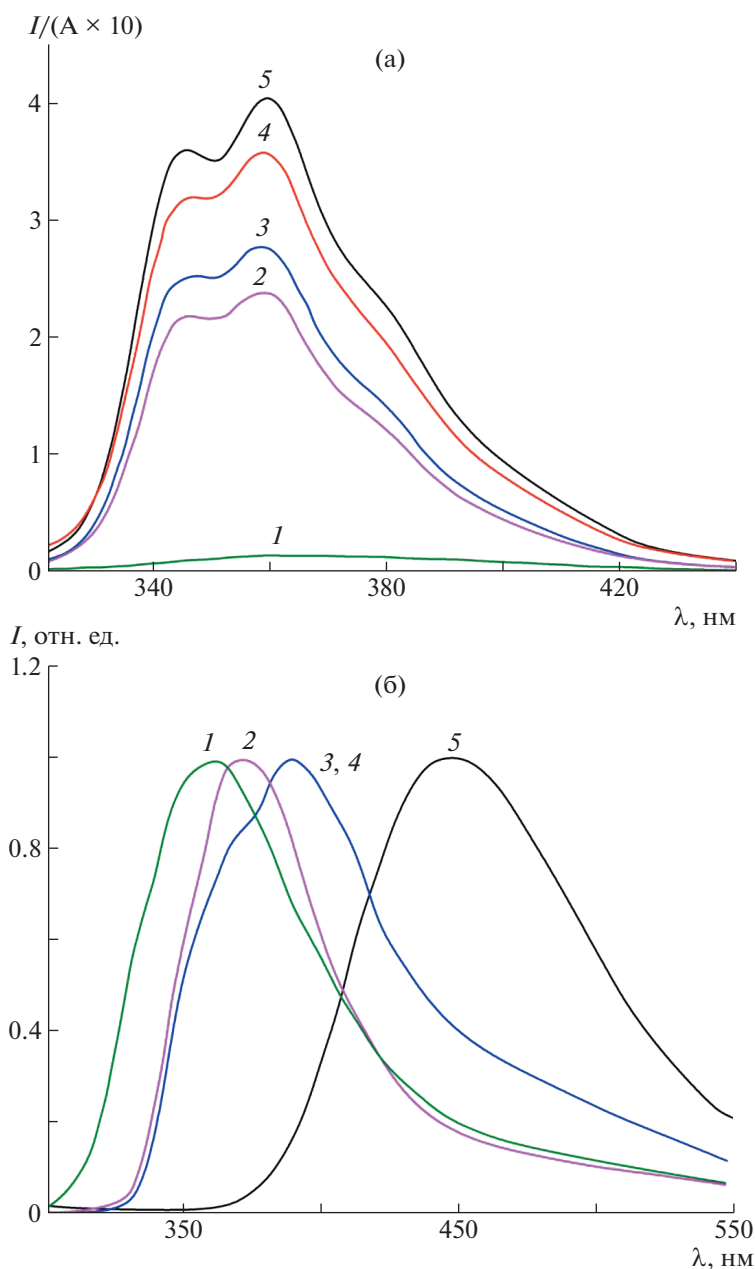


Рис. 4. Спектры флуоресценции полимеров P5 (а), P2 (б), P3 (в) и P4 (г) в растворах (1) и пленках (2).

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

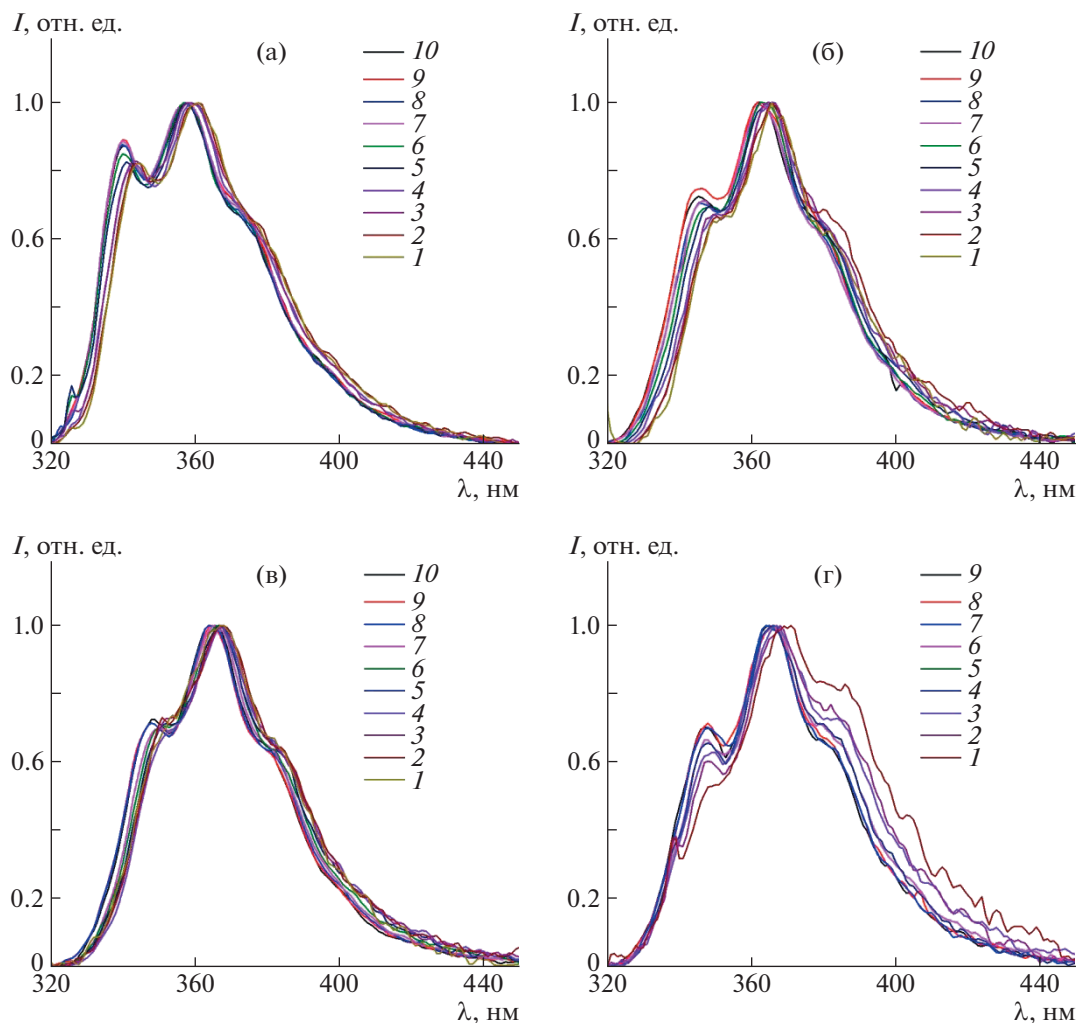
дифенилоксидных и терфениленовых фрагментов. В этом случае увеличение удельного содержания терфенильных фрагментов в полимерных звеньях вызывает смещение максимумов флуоресценции в более длинноволновую область (рис. 5б). Формально политерфенилефталид можно рассматривать как фталидсодержащий полифенилен.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



**Рис. 5.** Скорректированные спектры флуоресценции (со)полиариленафталидов P1 (1), P4 (2), P3 (3), P2 (4) и P5 (5): а – приведенные к одной концентрации спектры растворов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 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)полиариленафталидов P2–P5 в дихлорметане влечет сдвиг спектров фотолюминес-

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 политерфениленафталида 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 М2 и М3, полученные из соответствующих дикислот 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида и 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила; *n*-терфенил М8 марки «сцинтилляционный» ( $T_{\text{пл}} = 212\text{--}213^\circ\text{C}$ ); дифенилоксид М1 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,  $T_{\text{кип}} = 40.1^\circ\text{C}$ );  $\text{SbCl}_5$  квалификации ч. без-

водный ( $T_{\text{пл}} = 2.8^\circ\text{C}$ );  $\text{AlCl}_3$  квалификации ч. безводный (очищали сублимацией в токе аргона).

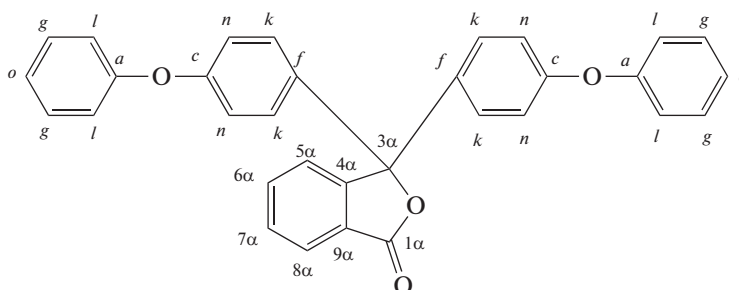
### Синтетические методы

**3,3-Бис-(4-феноксифенил)фталид (М4).** 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  $40^\circ\text{C}$ , 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

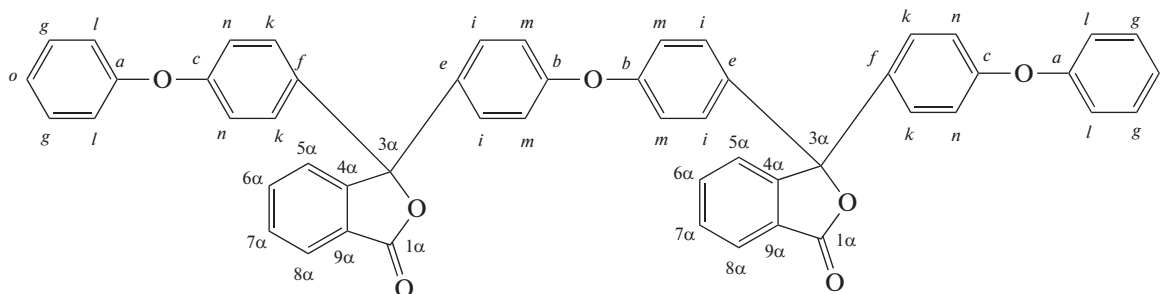
желтого цвета ( $T_{пл} = 58-60^{\circ}\text{C}$ ). Найдено, %: С – 81.30; Н – 4.52. Вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4$ : С – 81.69; Н – 4.71:



Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 91.16 ( $\text{C}^{3\alpha}$ ); 118.15 ( $\text{C}^n$ ); 119.42 ( $\text{C}^l$ ); 123.86 ( $\text{C}^o$ ); 124.05 ( $\text{C}^{5\alpha}$ ); 125.51 ( $\text{C}^{9\alpha}$ ); 125.07 ( $\text{C}^{8\alpha}$ ); 128.73 ( $\text{C}^k$ ); 129.48 ( $\text{C}^{7\alpha}$ ); 127.87 ( $\text{C}^g$ ); 134.26 ( $\text{C}^{6\alpha}$ ); 135.26 ( $\text{C}^f$ ); 152.16 ( $\text{C}^{4\alpha}$ ); 156.36 ( $\text{C}^e$ ); 157.78 ( $\text{C}^a$ ); 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  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин, после чего приливали 0.19 мл (19.5 мол. %)  $\text{SbCl}_5$ . 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:

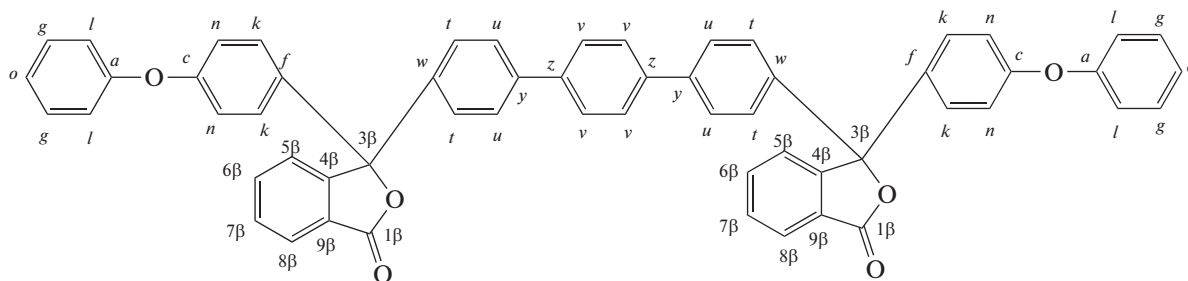
ние 5 мин, после чего приливали 0.19 мл (19.5 мол. %)  $\text{SbCl}_5$ . Реакционную массу выдерживали при этой температуре и перемешивании в течение 5 ч, охлаждали, фильтровали и высаживали в подкисленную воду со льдом. Реакционную массу очищали от избыточного дифенилоксида перегонкой с водяным паром. 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  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 91.17 ( $\text{C}^{3\alpha}$ ); 118.11 ( $\text{C}^n$ ); 118.75 ( $\text{C}^m$ ); 119.41 ( $\text{C}^l$ ); 123.87 ( $\text{C}^o$ ); 124.01 ( $\text{C}^{5\alpha}$ ); 125.42 ( $\text{C}^{9\alpha}$ ); 126.08 ( $\text{C}^{8\alpha}$ ); 128.70 ( $\text{C}^k$ ); 128.79 ( $\text{C}^i$ ); 129.47 ( $\text{C}^{7\alpha}$ ); 129.85 ( $\text{C}^g$ ); 134.30 ( $\text{C}^{6\alpha}$ ); 135.09 ( $\text{C}^f$ ); 135.96 ( $\text{C}^e$ ); 152.0 ( $\text{C}^{4\alpha}$ ); 156.28 ( $\text{C}^c$ ); 156.92 ( $\text{C}^b$ ); 157.79 ( $\text{C}^a$ ); 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  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин, после чего приливали 0.42 мл (20 мол. %)  $\text{SbCl}_5$ . 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  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 91.34 ( $\text{C}^{3\delta}$ ); 118.17 ( $\text{C}^n$ ); 119.45 ( $\text{C}^k$ ); 123.89 ( $\text{C}^o$ ); 124.01 ( $\text{C}^{5\delta}$ ); 125.41 ( $\text{C}^{9\delta}$ ); 126.13 ( $\text{C}^{8\delta}$ ); 127.10 ( $\text{C}^f$ ); 127.46 ( $\text{C}^u$ ); 127.54 ( $\text{C}^v$ ); 128.97 ( $\text{C}^k$ ); 129.50 ( $\text{C}^{7\delta}$ ); 129.89 ( $\text{C}^g$ ); 134.31 ( $\text{C}^{6\delta}$ ); 135.12 ( $\text{C}^f$ ); 139.42 ( $\text{C}^z$ ); 140.09 ( $\text{C}^w$ ); 140.72 ( $\text{C}^y$ ); 152.0 ( $\text{C}^{4\delta}$ ); 156.36 ( $\text{C}^c$ ); 157.88 ( $\text{C}^a$ ); 169.69 ( $\text{C}^{1\delta}$ ).

**Сополимер Р2.** 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-карбокситерфенила) 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. %)  $\text{SbCl}_5$ . 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 Р3.** 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-карбокситерфенила) М3, 1.88061 г (0.0040 моля) 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)фталида М4 и 4.0 мл нитробензола. Смесь нагревали до 100°C в течение 5 мин, после чего вносили 0.051 мл (10 мол. %)  $\text{SbCl}_5$ . 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 Р4.** 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-карбокситерфенила) 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. %)  $\text{SbCl}_5$ . 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-карбокситерфенилоксида) 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  $\text{SbCl}_5$  (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 полиарилфталидов определяли в хлороформе при  $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ , используя капиллярный вискозиметр Уббелюде ( $c = 0.5$  г/дл,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), согласно методике [39].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  низкомолекулярных соединений и полимеров записывали на спектрометре "Bruker Avance III" ("Bruker Biospin AG", Германия), 500 МГц. Все спектры снимали в растворе  $\text{CDCl}_3$ . 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. 84771H.
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., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Определение молекулярных весов полимеров. М.: Химия, 1964.