

УДК 541.64:535.37

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИИЗОИНДОКСАЗЕНОВ

Силинг С. А., Барашков Н. Н., Феофанов Б. Н.,  
Захаров А. В., Виноградова С. В., Семенова Л. И.,  
Цейтлин Г. М.

Исследованы особенности синтеза и спектрально-люминесцентные характеристики полизоиндоксазенов с боковыми  $\beta$ -нафтолевыми и  $m$ -хлорфенольными группами. Показано, что спектр люминесценции полизоиндоксазенов с боковыми  $\beta$ -нафтолевыми группами характеризуется тремя типами полос испускания, положение которых определяется строением исходного диамина, наличием в цепи фрагмента  $\beta$ -нафтола и полимерной природой полизоиндоксазенов. Полизоиндоксазены с боковыми  $m$ -хлорфенольными группами при комнатной температуре люминесцентными свойствами не обладают.

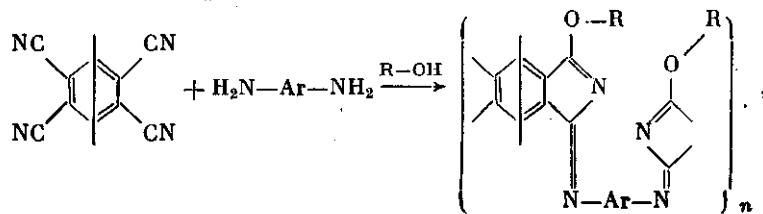
Одним из распространенных способов получения люминесцирующих полимеров является введение люминофорных фрагментов в полимерную цепь на стадии синтеза [1]. Ранее показано [2], что полимеры с макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланы на основе гетероциклических диаминов обладают флуоресценцией в области 540–650 нм. В отличие от большинства ранее изученных поликонденсационных полимеров, обладающих флуоресценцией в области флуоресценции мономерных хромофорных фрагментов [3], у полигексазоцикланов наблюдается значительный (до 200 нм) батохромный сдвиг полосы испускания по сравнению с полосой исходного хромофорного мономера.

Цель настоящей работы — исследование спектрально-люминесцентных свойств полимеров немакроциклического строения — полизоиндоксазенов на основе различных хромофорных диаминов и сопоставление этих свойств со свойствами макроциклических полимеров близкого строения — полигексазоцикланов.

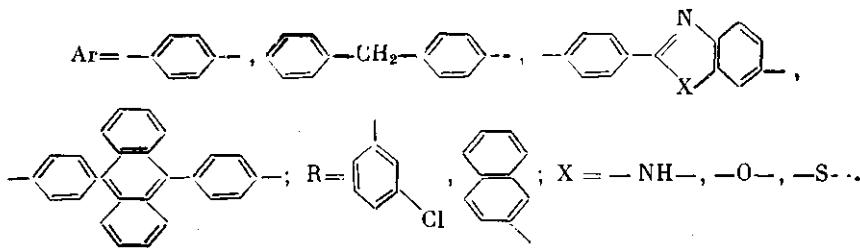
Полизоиндоксазены, как и полигексазоцикланы, получают поликонденсацией тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов, но в отличие от полигексазоцикланов поликонденсацию проводят в среде фенолов с  $pK_a < 9,9$  [4]. В этом случае фенол является не только растворителем, но и одним из реагентов, входящих в состав полимерной цепи.

В данной работе поликонденсацию проводили как в  $m$ -хлорфеноле, так и в  $\beta$ -нафтоле. Реакцию контролировали по выделению аммиака и считали законченной при резком замедлении его выделения.

Поликонденсация протекает по следующей схеме:

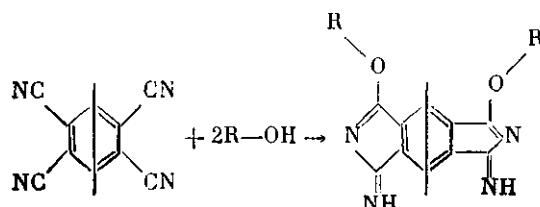


где



При проведении поликонденсации было установлено, что степень завершенности реакции, проводимой в *m*-хлорфеноле, достигает 98% за 25 ч. Скорость реакции в  $\beta$ -нафтоле резко падает по достижении  $\sim 75\%$ , превращения и дальнейшее проведение поликонденсации нецелесообразно.

Причина этого заключается, по-видимому, в следующем. Первой стадией поликонденсации является взаимодействие  $\beta$ -нафтола или *m*-хлорфенола с тетранитрилом тетракарбоновой кислоты [5]



Поскольку реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения, очевидно, что скорость взаимодействия тетранитрила с  $\beta$ -нафтолом низка ввиду низкой константы его ионизации. Эта стадия является лимитирующей, что и определяет скорость поликонденсации в целом.

Строение полученных полимеров подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах присутствуют полосы с  $\nu=1660$  и  $1240 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие  $\text{C}=\text{N}$  — и простой эфирной связи, и практически полностью отсутствует поглощение в диапазоне частот  $3300$ – $3400 \text{ см}^{-1}$ , характерных для групп  $\text{NH}$  и  $\text{OH}$ .

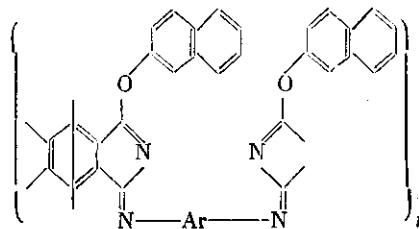
Свойства синтезированных полимеров представлены в таблице. Все полимеры растворимы в аprotонных полярных растворителях и образуются с высоким выходом. Температура 5%-ной потери в весе не превышает  $400^\circ$ , что связано, вероятно, с наличием в составе полимерной цепи простой эфирной связи.

Нами исследованы спектры поглощения и флуоресценции растворов полизоиндоксазенов в N-метилпирролидоне (МП). При этом обнаружено, что в спектрах поглощения этих полимеров присутствует широкая бесструктурная полоса с  $\lambda_{\max}=340$ – $380 \text{ nm}$  (таблица). Особенностью всех без исключения спектров является наличие протяженного длинноволнового «хвоста», простирающегося до  $490$ – $560 \text{ nm}$ , на котором проявляется один или несколько перегибов в области  $420$ – $470 \text{ nm}$ .

Как следует из таблицы, в спектрах флуоресценции всех изученных полимеров можно выделить несколько типов полос. Положение коротковолновых полос в спектрах испускания полимеров 1–6 зависит от строения исходного диамина. Одной из вероятных причин появления этих полос служит наличие в полимерах концевых хромофорных фрагментов с аминогруппами.

Малоинтенсивные полосы с  $\lambda_{\max}=475 \text{ nm}$  в спектрах флуоресценции полимеров 7 и 8, не содержащих хромофорных групп в остатках диаминов, по-видимому, обусловлены лишь присутствием в макромолекулах изоиндольных групп и фрагментов  $\beta$ -нафтола. Вследствие процессов переноса энергии они не проявляются в спектрах полимеров на основе хромофорсодержащих диаминов. По форме и положению полос коротковолновая часть спектров испускания полимеров 7 и 8 близка к спектру флуоресценции модельного соединения — продукта конденсации тетранитрила дефенилтетракарбоновой полосы и  $\beta$ -нафтола, обладающего свечением с

Некоторые свойства полизоиндоксазенов формулы



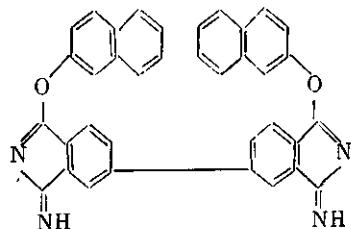
Полимер, №		—Ar—	ФЛ λ <sub>макс</sub> , нм исходного дигидрона	Выход, %	η <sub>пр</sub> (0,5%-ный раствор в МП), дл/г	λ <sub>погл</sub> , нм λ <sub>макс</sub> , нм
1			445	70	0,31	360(515) 445; 510; 595; 725
2			445	72	0,18	370(505) 445; 585; 720
3			445	71	0,16 *	350(490) 445; 585; 695
4			450	74	0,17	348(495) 450, 500, 595
5			462	70	0,15	352(510) 460, 510, 595
6			510	78	—	380, 400(520) 510, 589, 710 **
7			400	76	0,18	340(520) 475, 585, 708
8			400	77	0,25	345(525) 475, 585, 708 **

\* В растворе 95%-ной муравьиной кислоты.

\*\* Полоса присутствует в спектрах в виде перегибов кривой испускания.

Примечание. В скобках указан длинноволновой край поглощения.

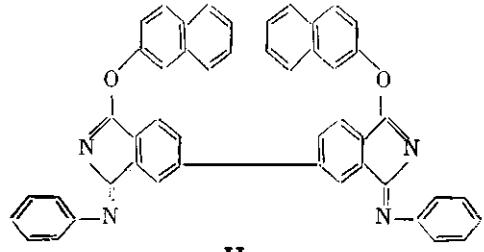
λ<sub>макс</sub>=480 нм



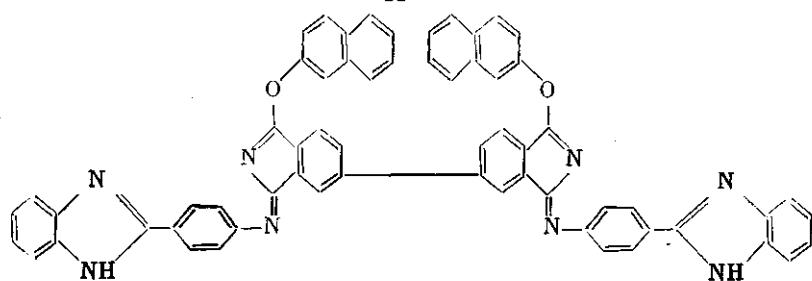
I

Особенностью спектров испускания всех изученных полизоиндоксазенов, отличающей их от полигексазоцикланов близкого строения [2],

является наличие в них полосы с  $\lambda_{\text{макс}}=585-595$  нм. В полимерах 4 и 5 эта полоса малоинтенсивна, но для остальных полимеров интенсивность ее достаточно велика и определяет оранжевый цвет флуоресценции полимерных растворов. Для проверки предположения о том, что ответственным за нее является специфика электронного строения полизоиндоксазенов, в частности наличие в их составе электронодонорных фрагментов  $\beta$ -нафтола и электроноакцепторных изоиндолильных групп, нами были исследованы спектрально-люминесцентные свойства специально синтезированных следующих модельных соединений:



II



III

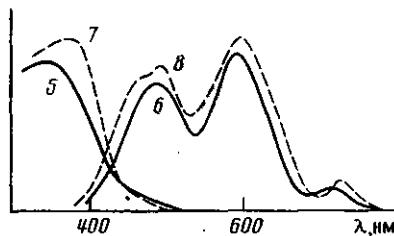
Как следует из рисунка, спектры поглощения и флуоресценции соединений II и III и полизоиндоксазенов 2 и 7 (таблица) близки по положению и интенсивности полос. Изложенное выше дает основание считать, что ответственными за появление по-

$I_{\text{Фл}}$  лос с  $\lambda_{\text{макс}}=585-595$  нм являются одни и те же электронные переходы. Видимо, во всех исследованных соединениях низшим синглетным возбужденным состоянием, определяющим флуоресценцию в области 585–595 нм, является состояние с переносом заряда между электронодонорным фрагментом  $\beta$ -нафтола и электроноакцепторным изоиндолильным циклом.

Необходимым условием появления полосы флуоресценции с 585–595 нм является наличие заместителя у иминного азота изоиндолильного цикла, который способствует комплексообразованию в возбужденном состоянии.

Из рисунка и таблицы видно, что для большинства исследованных полимеров в спектрах флуоресценции наблюдается полоса в области 695–725 нм. Отсутствие такой полосы в спектрах модельных соедине-

Спектры поглощения (1, 3, 5, 7) и флуоресценции (2, 4, 6, 8) модельных соединений II (1, 2) и III (3, 4), а также полимеров 8 (5, 6) и 2 (7, 8) в N-метил-2-пирролидоне



ний II и III, а также известные полимеры [4, 5] дают основание полагать, что в состав полимера входят звенья, значительно отличающиеся по своим электронодонорным и электроно-

акцепторным свойствам. Как известно [6], последнее обстоятельство способствует образованию эксиплексных состояний, характеризующихся длинноволновой флуоресценцией.

Нами установлено, что по спектрально-флуоресцентным свойствам полимеры, полученные в *m*-хлорfenоле резко отличаются от синтезированных в  $\beta$ -нафтолье. Так, полимер на основе 4,4'-диаминоdifенилантрацена и тетранитрила difенилтетракарбоновой кислоты не обладает заметной флуоресценцией в растворе МП при комнатной температуре (ср. с полимером 6).

Для установления всех особенностей спектрально-люминесцентных свойств этих полимеров требуется специальное исследование. В качестве предположительной причины отсутствия флуоресценции можно указать на отсутствие электронодонорных свойств у *m*-хлорfenольного фрагмента в сравнении с  $\beta$ -нафтольным, из-за чего в полимерах первого типа затруднено образование флуоресцирующих комплексов с переносом заряда, электронные переходы в которых ответственны за появление полос с  $\lambda_{\text{макс}} = 585-595$  нм в случае полизоиндоксазенов, полученных в среде  $\beta$ -нафтоля. Кроме того, наличие атома хлора в полимерной цепи может приводить к тушению флуоресценции вследствие так называемого «эффекта тяжелого атома» [7].

Из представленных данных следует, что в спектрах флуоресценции полизоиндоксазенов как и полигексазоцикланов, наблюдается значительное (до 150 нм) батохромное смещение основной полосы испускания по сравнению с испусканием соответствующего мономерного хромофора. Природа донорно-акцепторного взаимодействия в полимерах обоих типов, приводящего к появлению длинноволновой флуоресценции, требует дальнейшего исследования.

**Получение полизоиндоксазенов в среде  $\beta$ -нафтоля.** В двухгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и капилляром для ввода аргона, расплавляли 16 г  $\beta$ -нафтоля, присыпали 1,781 г (0,01 моля) пиромеллитонитрила и 2,251 г (0,01 моля) 2-аминофенил-5-аминобензимидазола. Поликонденсацию проводили при 210–215° в течение 20–25 ч. Ход реакции контролировали по выделению аммиака и считали ее законченной при резком замедлении газовыделения. По окончании синтеза реакционную массу после охлаждения выливали в смесь этилового спирта с эфирем (1:1 по объему), очищали переосаждением из ДМФА в этиловый спирт. Выход 4,5 г (~70%).

**Синтез соединения I.** К расплаву 1 г  $\beta$ -нафтоля прибавляли 0,2542 г (0,001 моля) тетранитрила difенилтетракарбоновой кислоты. Конденсацию вели при 200–210° в течение 20 ч. По окончании синтеза реакционную массу после охлаждения выливали в серный эфир, выпавший осадок отфильтровывали. Очищали кристаллизацией из этилового спирта. Выход 0,26 г (~50%). Найдено, %: С 79,40; Н 4,03; N 10,07.  $C_{38}H_{22}N_4O_2$ . Вычислено, %: С 79,9; Н 4,06; N 10,20. Соединения II и III получали аналогично. Для соединения II: найдено, %: С 82,23; Н 4,49; N 8,70.  $C_{42}H_{38}N_8O_2$ . Вычислено, %: С 80,34; Н 4,11; N 12,10.

Спектры поглощения растворов полимеров и модельных соединений измеряли в МП при концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/л на спектрофотометре «Perkin – Elmer» (модель 402), спектры флуоресценции – в растворах МП с концентрацией  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль/л на спектрофлуориметре МРЕ-44 «Perkin – Elmer».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барашков Н. Н., Гундер О. А. Флуоресцирующие полимеры. М., 1987. 224 с.
2. Барашков Н. Н., Нурмухаметов Р. Н., Феофанов Б. Н., Силинг С. А., Пономарев И. И., Виноградова С. В., Цейтлин Г. М. // Тез. IV Всесоюз. конф. по органическим люминофорам. Харьков, 1984. С. 15.
3. Барашков Н. Н. Успехи химии. 1985. Т. 54. № 7. С. 1175.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Силинг С. А., Соловьев В. Н. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 1. С. 114.
5. Силинг С. А., Пономарев И. И., Кузнецов В. В., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 4. С. 771.
6. Tasuke S., Yuan H. Z., Iwaga Y., Sato K. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 267.
7. Mak-Glinn C., Adzumi T., Kinosita M. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972. 448 с.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
15.X.1987

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

**SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES  
OF POLYISOINDOXAZENES**

Siling S. A., Barashkov N. N., Feofanov B. N., Zakharov A. V.,  
Vinogradova S. V., Semenova L. I., Tseitlin G. M.

**S u m m a r y**

Features of synthesis and spectral-luminescent characteristics of polyisoindoxazenes having side  $\beta$ -naphthol and *m*-chlorophenol groups have been studied. The luminescence spectra of polyisoindoxazenes having side  $\beta$ -naphthol groups are characterized by three types of emission bands having the position dependent on the structure of initial diamine, on the presence of the  $\beta$ -naphthol fragment in the chain and on the polyisoindoxazene polymer nature. Polyisoindoxazenes having the side *m*-chlorophenol groups do not possess the luminescent properties at the room temperature.