

УДК 541.64:547.6

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНЭТИНИЛЕНОВ С ГЕКСИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ОЛИГОТИОФЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2001 г. S. Destri*, W. Porzio*, И. А. Хотина**, С. Botta*, R. Consonni*

*Istituto di Chimica delle Macromolecole Consiglio Nazionale delle Ricerche
20133 Milano, Via Bassini, 15, Italy

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейанова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 20.12.2000 г.
Принята в печать 14.03.2001 г.

Путем Pd-катализируемой конденсации дибромидов и диэтинильных соединений, в качестве которых использованы производные гексилзамещенных олиготиофенов, антрацена и бензола, получен ряд новых полифениленэтиниленов регулярного строения. Методом ЯМР-спектроскопии охарактеризована структура полимеров. Изучены оптические свойства мономеров, модельных соединений и полимеров. Полимеры, особенно содержащие антраценовые звенья, демонстрируют значительные квантовые выходы люминесценции. Квантовый выход люминесценции соответствующих полимеров ниже, чем мономеров, содержащих антрацен и бензол.

Полимеры, построенные из регулярных последовательностей ариленовых блоков с гетерофрагментами, приобретают все возрастающий интерес как электролюминесцентные слои в светодиспускающих диодах широкого спектрального диапазона (LED). Растворимые, способные к переработке сопряженные полимеры, такие как поли-2,5-диалкоксифениленвинилены [1], полидибутилтертиоференфениленвинилены [2], полидигексилтертиоференфениленазометины [3], поли-2,5-диалкокси-n-фениленэтинилены [4] недавно были представлены как эмиссионные материалы в видимом диапазоне света, из которых можно приготовить LED.

Оптические свойства зависят как от природы ариленовой группы (лучшие результаты по фотoluminesценции получены с использованием фениленовых групп), так от длины ариленового блока, находящегося между гетерофрагментами, например, виниленовой, азометиновой или ацетиленовой группами.

Оба фактора, а также использование определенных заместителей, способны обеспечивать различные цвета светодиспускающих диодов.

С другой стороны, политиофенэтинилены, имеющие структуру, близкую к структуре политиофенвиниленов, еще не были достаточно изучены. Существует небольшое число работ, касающихся

E-mail: khotina@ineos.ac.ru (Хотина Ирина Анатольевна).

синтеза полимеров, состоящих из чередующихся тиофеновых и ацетиленовых групп.

Полимеры, содержащие последовательности из 3-гексилтиофеновых и фенилацетиленовых групп, были получены Yamamoto с соавторами [5–7]. Эти полимеры демонстрировали эмиссию в голубой области спектра, несмотря на нерегулярный характер полимерных звеньев, возникающий благодаря возможному соединению молекул мономера как “голова к голове”, так и “голова к хвосту”. Однако, как оказалось, регулярность влияет на фотoluminesценцию в поли-3-гексилтиофенэтиниленах намного меньше, чем в поли-3-алкилтиофенах [8].

В настоящей работе описывается синтез некоторых модельных соединений, а также синтез регулярно построенных последовательностей ацетиленовых, фенилацетиленовых или антраценилакетиленовых звеньев и гексилзамещенных олиготиофенов с тремя и шестью тиофеновыми кольцами. Для мономеров, модельных соединений и полимеров, кроме того, были исследованы эмиссионные характеристики с целью их возможного использования в электролюминесцентных приборах.

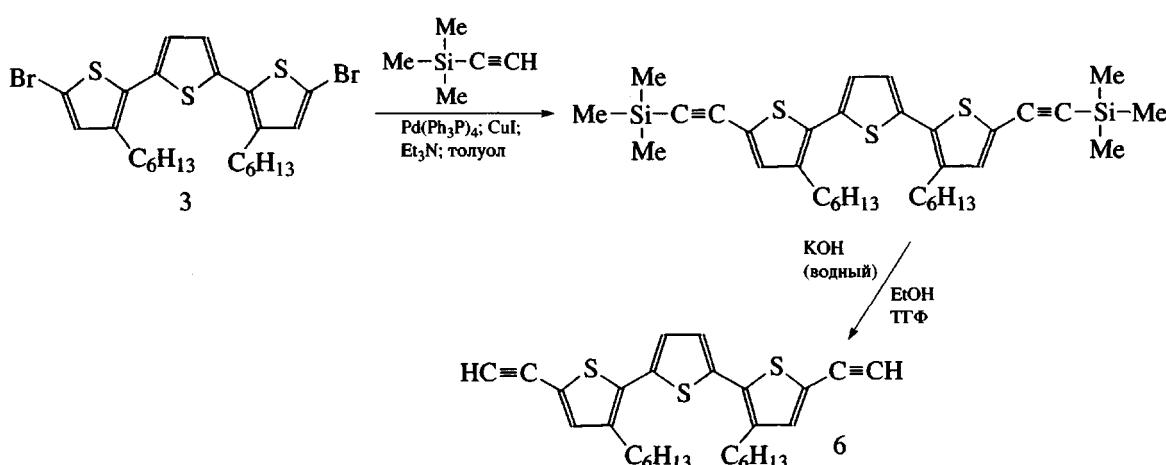
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3,3"-Дигексил-2,2':5',2"-тертиоферен (**1**) синтезирован с использованием ранее описанной методики [9] через моноядирование 3-гексилтиофена I₂

в присутствии HgO с последующей реакцией выделенного моноиодпроизводного с 2,5-дигексилтиофеном по Гриньяру. Моно-(2) и ди-(3) бромиды получены бромированием мономера 1 N-бромусукцинимидом (НБС) в ДМФА. Мономер 2 был использован для получения 3,3",4",3""-тетрагексил-2,2':5',2":5"2":5":5":2":5"-секситиофена (4) Ni-катализируемой реакцией [10], а дибромид (5) на его основе был также получен бромированием соединения 4 N-бромусукцинимидом. Бромсодержащие соединения 2 и 3 были использованы в синтезе

тиоферновых соединений с концевыми этинильными группами. Палладий-катализируемое взаимодействие этих бромидов с trimетилсилилацетиленом [11, 12] с последующим гидролизом [13] являлось основной методикой синтеза ацетиленовых соединений.

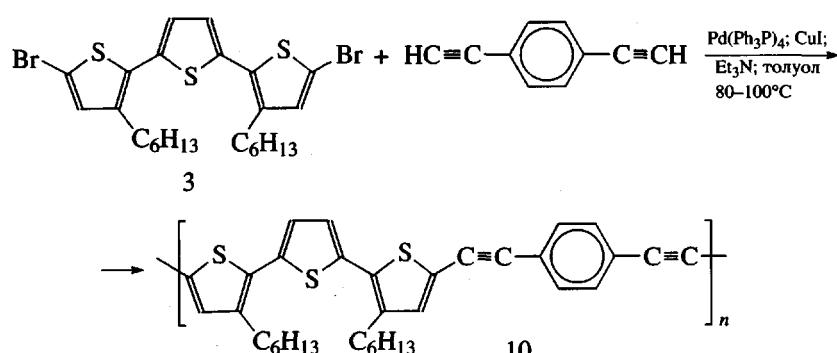
Типичный путь получения таких соединений представлен на схеме для 5,5"-диэтинил-3,3"-дигексил- α -тертиофена (6) и подробно описан в работе [14].



Моноэтинильное соединение тертиофена (7) и диэтинильное соединение антрацена – 9, 10-диэтинилантрацен (8) синтезированы по этой же схеме из соединения 2 и 9,10-дигромантрацена соответственно. С использованием того же катализатора в аналогичных условиях было получено также модельное соединение 9 на основе 9,10-дигромантрацена и 5-этинил-3,3"-дигексилтертиофена. Синтез этого соединения моделировал получение полимеров из 9,10-дигромантрацена и диэтинильных производных олиготиофенов в условиях ре-

акции Соногашира [5, 14]. Свойства некоторых мономеров и модельного соединения представлены в табл. 1.

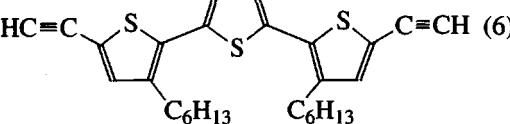
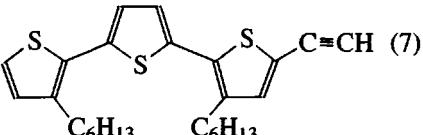
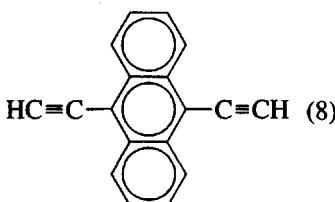
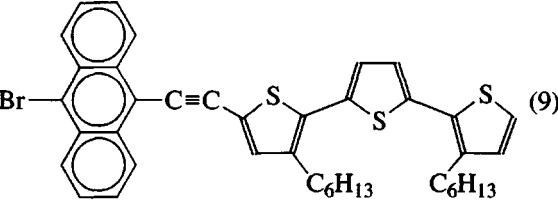
Свойства полимеров, полученных с использованием дибромидов олиготиофенов или дигромантрацена в реакции с диэтинильными соединениями бензола, антрацена и дигексилзамещенного тертиофена приведены в табл. 2, а типичные условия реакции [5, 15] показаны на схеме, для полимера 10.



Все полимеры охарактеризованы с помощью элементного анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии, а

также изучены их оптические свойства. Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C , а также ИК-спектры, находят-

Таблица 1. Свойства мономеров 6–8, содержащих ацетиленовые группы, и модельного соединения 9

Соединение	Спектры λ_{max} , нм (CHCl ₃)	Фотолюминесценция	
		λ_{max} , нм (ТГФ)	QY*, %
	369	444 471	11.8
	357	422 440 473	9.1
	426 401 480		55
	449	561	28

* Квантовый выход фотолюминесценции.

ся в соответствии с предполагаемой структурой полимеров.

Реакция, катализируемая Pd-фосфиновым комплексом [5], между продуктом 3 и *n*-диэтилbenзолом, приводила к получению полимера 10 с количественным выходом, и полимер в основном был нерастворим. Небольшая растворимая фракция образца 10а (7%) и большая нерастворимая фракция 10б (35%) при следующем получении полимера были выделены экстракцией и охарактеризованы. Синтез двух полимеров различался тем, что образец 10а был помещен в холодную баню и нагревался медленно до 110°C, а образец 10б был нагрет быстро. Анализ концевых групп (4.9 и 4.2% Br для разных образцов) соответствовал олигомерам, содержащим не более пяти и шести мономерных звеньев соответственно. Однако ММ, определенные с помощью ГПХ, оказались выше (табл. 2).

Полимеры 11 и 13 были синтезированы из дигромида 5 с шестью тиофеновыми группами. В ка-

честве сомонометров были использованы *n*-диэтилbenзол и 9,10-диэтилантрацен соответственно. Полимер 11 имел достаточно высокую ММ по сравнению с полимером 13 (табл. 2). По этой причине оптические свойства полимера 18 сравнивали со свойствами модельного соединения 9.

В ИК-спектрах полимеров 10–14 имеются полосы тройной ацетиленовой связи при 2140–2180 см⁻¹ (табл. 2), в то время как полосы, относящиеся к колебаниям C–H терминальной ацетиленовой группы, при 3150 см⁻¹ отсутствуют. В спектрах ЯМР ¹H сигналы протона этинильной группы также не наблюдаются. Как описано в других работах по полиариленэтиниленам, например [6, 7, 16], это может происходить из-за образования диацетиленовых групп при взаимодействии двух терминальных ацетиленовых групп в результате палладий-катализируемого синтеза. Для образцов 10а и 10б наблюдаются противоречивые результаты при сравнении данных ЯМР-спектроскопии и ГПХ-анализа при определении ММ. Это расхождение можно объ-

Таблица 2. Олиготиофенсодержащие полимеры и некоторые их характеристики

Поли- мер	Дибромид	Диэтильное соединение	Растворимость в CHCl_3	M_n	M_w/M_n
10 а		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$	+	7070	2.8
10 б		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$	++	5700	5.6
11		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$	+/-	10400	2.1
12		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{13})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{13})-\text{C}\equiv\text{CH}$	+/-	3500	4.5
13		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}\equiv\text{CH}$	+/-	2000	1.6
14		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{13})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{13})-\text{C}\equiv\text{CH}$	+/-	6040	1.2

яснить различным числом разветвленных молекул в образцах.

Уширение полос в спектрах ЯМР ^1H образца 10б (рис. 1) указывает на более высокую ММ этого полимера по сравнению с полимером 10а и делает невозможным отнесение небольших сигналов в спектре образца 10б. Однако можно предположить, что эти полосы относятся к дефектным структурам, которые образуются в результате побочных реакций. Фактически образец 10б содержит значительное количество таких дефектных фрагментов. К сожалению, с помощью спектров ЯМР ^{13}C (рис. 1) также не удалось опреде-

лить атомы углерода, относящиеся к дефектным фрагментам – к возможным разветвленным структурам, а также к диацетиленовым группам.

Спектры ЯМР ^1H полимеров 10–14 представлены на рис. 2. Спектр полимера 10а (спектр а) показывает два сигнала в области 7.50 м. д., относящихся к фениленовым протонам, и при 7.17–7.12 м. д., соответствующих ароматическим тиофеновым протонам. ММ низкомолекулярных полимеров можно оценить при сравнении сигналов алифатических протонов, находящихся в непосредственной близости к концевой Br-группе, и фениленовых про-

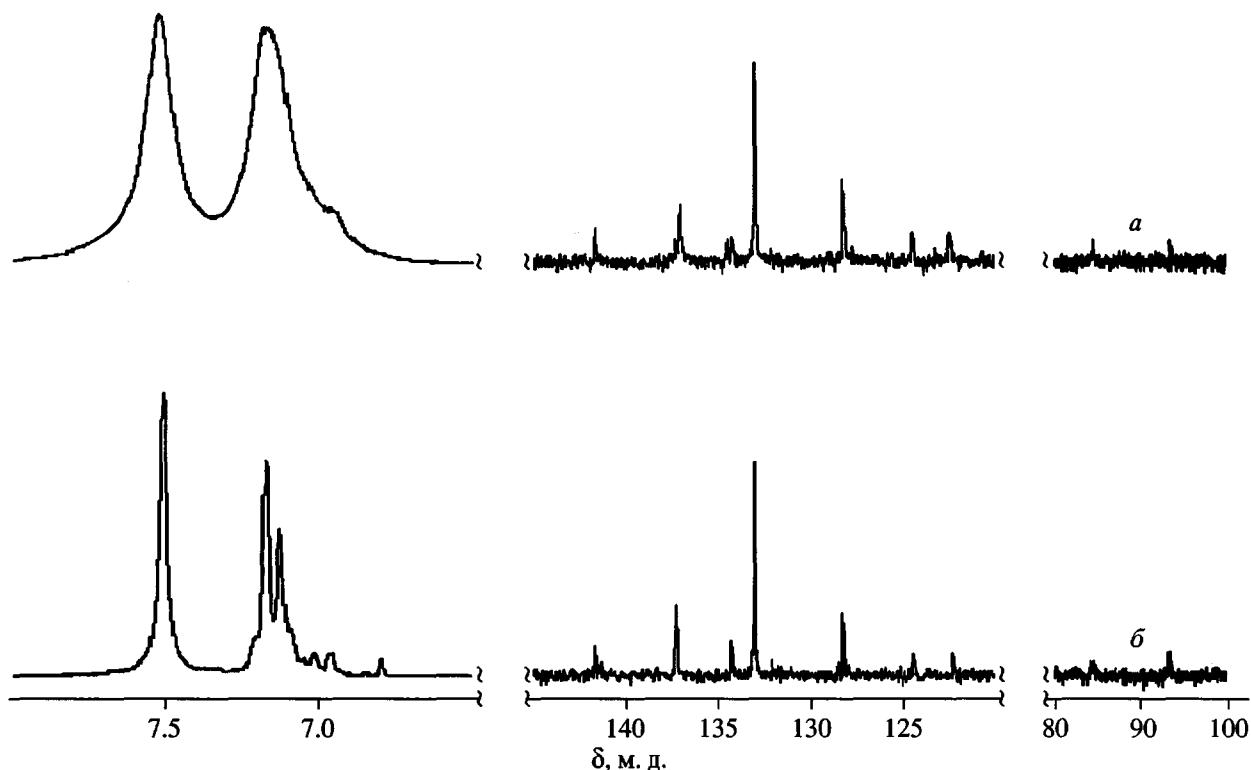


Рис. 1. Спектры ЯМР полимеров 10а (а) и 10б (б): ^1H – ароматическая область, ^{13}C – ароматическая и ^{13}C – ацетиленовая области соответственно.

тонов. Эта оценка хорошо согласуется с данными ГПХ.

В спектре полимера 11 (рис. 2, спектр б) наблюдаются сигналы фениленовых протонов в области 7.42 м. д., а сигналыекситиоферновых протонов расположены в области между 7.11 и 6.80 м. д. В этом случае также оказалось возможным определить сигналы концевых групп и оценить ММ.

При сравнении спектра полимера 12 (рис. 2, спектр в) и спектров модельных соединений (отнесение сигналов для них см. в экспериментальной части) оказалось возможным определить все сигналы спектра. В частности, бромантрацильная группа ответственна за сигналы при 8.54 и 7.61 м. д.: различное соотношение интенсивности сигналов, расположенных в области 8.54 м. д., подтверждает наличие низкомолекулярной фракции полимера. Это отвечает данным ГПХ, показывающим, что число элементарных звеньев не превышает пяти.

Антрациильные протоны соответствующих полимеров имеют мультиплетность, отличную от мультиплетности, наблюдаемой в спектре модельного соединения из-за отличающейся симме-

трии для внутренних и концевых антрациильных групп.

Сигналы тиофеновых протонов при 7.30 и 7.15 м. д. также слабо расщеплены из-за довольно низкой ММ полимера.

Спектры полимеров 12 и 13 были рассмотрены с тех же позиций и было показано, что эти полимеры имеют низкую ММ, что также находится в соответствии с результатами ГПХ. В данном случае (рис. 2, спектр г) сигналы при 7.27, 7.08, 6.98 и 6.86 м. д. можно было отнести кекситиоферновым группам, а сигналы при 8.60 и 7.60 м. д. – кантрациильным. Это также согласуется с соответствующими сигналами соединений 8 и 9. Наличие концевых групп может быть оценено или по алифатической области – гексильные группы тиофена, близкие к концу цепи, или по ароматической области – протонного спектра.

Для полимера 13 с более высокой ММ (13б) в спектре (рис. 2, спектр д) присутствует группа сигналов ароматических тиофеновых протонов, отличающаяся от сигналов протонов низкомолекулярных полимеров из-за более высокой симметрии основной цепи полимера. Уширение сигнала при 7.45 м. д. наблюдается при незначительном ко-



Рис. 2. Ароматическая область протонного спектра полимеров 10 (а), 11 (б), 12 (в), 13а (г), 13б (д) и 14 (е), снятая при 500.13 МГц.

личестве терминальных бромтертиенильных групп. В протонном спектре полимера 14 (рис. 2, спектр е) появляется новый сигнал при 7.05 м. д., который расщеплен благодаря терминальным ацетилен-тертиенильным группам.

Все полученные полимеры аморфны, и на криевых ДСК не наблюдается заметных максимумов. Для полимера 13а характерно наличие широкого пика на дифракционной рентгенограмме, обусловленного нематическим характером полимера низкой ММ.

Полиариленэтилены с замещенными тертио-феновыми группами частично растворимы в хлороформе и ТГФ. В табл. 3 приведены данные по спектрам поглощения и эмиссии в растворах полученных полимеров, а также данные ИК-спектров.

Полимеры 10, 11 и 14 демонстрируют очень близкие оптические спектры с величинами QY несколько более высокими для полимеров 10 и 11, содержащих в структуре также и фениленовую группу. QY полимера 14 значительно выше, чем исходного мономера 6 в соответствии с общей тенденцией к увеличению QY с ростом длины цепи сопряжения. В отличие от этого, полимеры, содержащие антрацен, не показывают увеличения QY фотолюминесценции (полимер 12, по сравнению с полимерами 10 и 14), как уже наблюдалось Swager [17]. Причиной низкой люминесцентной эффективности антраценсодержащих полимеров может быть большая тенденция к агрегации макромолекул и соответственно к тушению люминесценции.

Как обычно, максимумы поглощения в УФ-спектрах пленок сдвинуты в сторону большой длины волн по сравнению с растворами и лежат выше 420 нм, что может быть отнесено за счет сопряжения вдоль олиготиофенового блока. Введение антрацениленовых групп еще больше сдвигает абсорбционные максимумы в сторону более низких энергий (полимеры 10 и 12), определяя более высокую степень сопряжения антраценилсодержащих полимеров. Эти полимеры, как и модельные соединения, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в растворах и в пленках. Как наблюдалось для абсорбционных спектров, максимумы фотолюминесценции сдвигаются в сторону более низких энергий при увеличении длины олиготиофенового блока и замены фениленовой группы на антрацениленовую. Полимеры имеют более низкую квантовую эффективность по сравнению с модельными соединениями. Например, тиофеновое соединение 8 с антрацениленовыми группами (табл. 1) имеет QY, равную 55%. В то же время QY для полимеров 10 и 11 составляет 27% и не зависит от длины олиготиофенового сегмента.

Таблица 3. УФ- и ИК-спектральные и фотолюминесцентные характеристики полимерных пленок (числитель) и растворов в ТГФ (знаменатель)

Полимер	УФ-спектры, λ_{\max} , нм	Фотолюминесценция		$\nu(C \equiv C)$, см ⁻¹ (ИК)
		λ_{\max} , нм (ТГФ)	QY, %	
10	$\frac{442}{420}$	$\frac{551}{508, 544}$	— 27.5	<u>2184</u> —
11	$\frac{465}{435}$	$\frac{569, 626}{556, 593}$	— 27.0	<u>2182</u> —
12	$\frac{544}{463}$	$\frac{644, 704}{519, 537}$	— 22.0	<u>2153</u> —
13	$\frac{526, 488}{532, 423}$	$\frac{525, 725}{—}$	— —	<u>2173</u> —
14	$\frac{463}{432}$	$\frac{569, 614}{537, 574}$	— 20.8	<u>2142</u> —

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C записывали на спектрометрах "Brucker DMX 500" и "Brucker 270 MHz".

ММ определяли с помощью ГПХ на SEC-приборе ("Waters") с дифференциальным рефрактометром и УФ-детектором колонками Ultrastryagel ("Waters") с величиной пор 100, 500 и 5×10^3 Å.

Спектры поглощения получали или в CHCl₃ или в ТГФ с использованием спектрометра "Varian-Cary 2400". Флуоресцентные спектры снимали в растворах ТГФ с использованием SPEX 270M монохроматора с охлаждаемым CCD детектором с возбуждением ксеноновой лампой.

Квантовый выход люминесценции рассчитывали согласно работе [18]. В качестве стандарта использовали хинин сульфат – раствор в 0.1 N серной кислоте ($\phi = 0.55$). ИК-спектры снимали на приборе "Brucker IFS-48".

При изучении полимеров методом ДСК использовали прибор "Perkin-Elmer PYRIS-1". XR-дифракцию исследовали с помощью дифрактометра "Siemens D-500".

Мономеры 1 и 4 синтезировали как описано ранее [9, 19]. Соединения 2, 3, а также мономеры 5–8 и модельное соединение 9 получали как в работе [14]. 1,4-Диэтилbenзол использовали после возгонки; 9,10-дибромантрацен, trimetilсилилацетилен, катализаторы и другие реагенты, такие как N-бромускцинимид, Pd(Ph₃P)₄, CuI применяли без очистки. Растворители сушили и пере-

гоняли в инертной атмосфере. Все реакции проводили в атмосфере очищенного инертного газа. Колоночную хроматографию осуществляли с использованием силикагеля 60–230 меш ASTM ("Merck" или "Macherey-Nagel").

Синтез полимеров

Полимеры получали по реакции Sonogashira с использованием палладиевого комплекса в качестве катализатора (соединение 10a): мономеры 3 (450 мг, 0.79 ммоль) и *n*-диэтилbenзол (0.10 г, 0.79 ммоль), Pd(Ph₃P)₄ (8.4 мг, 6.7×10^{-3} ммоль), триэтиламин (0.7 мл), CuI (3.0 мг, 1.5×10^{-2} ммоль) и толуол (5 мл), все высущенные и дегазированные, помещали в пробирку Шленка в атмосфере аргона и нагревали при 110°C при перемешивании в течение 2.5 ч. После охлаждения смесь высаживали в метанол. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом, затем разбавленной HCl, водой, метанолом и сушили в вакууме. Выход полимеров составлял более 98%.

Для соединения 10a выход растворимой части (C₂H₂Cl₄) 7%; отнесение спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C см. рис. 1а. Содержание Br, %: рассчитано 0, найдено 4.9.

Все остальные полимеры получали по этой же методике. Для образца 10б разница в синтезе, в отличие от полимера 10a, состояла в том, что пробирку с реагентами помещали в уже нагретую до 110°C баню. Выход растворимой части (C₂H₂Cl₄) 35%; отнесение спектров ЯМР ¹H и

ЯМР ^{13}C см. рис. 16. Содержание Br, %: рассчитано 0, найдено 4.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braun D., Hegeer A.J. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 10. P. 1982.
2. Wang C., Xie X., LeGoff E., Albritton-Thomas J., Kannewurf C.R., Kanatzidis G. // Synth. Met. 1995. № 74. P. 71.
3. Destri S., Khotina I.A., Porzio W., Botta C. // Optical Mater. 1998. № 9. P. 411.
4. Palmans A.R.A., Smith P., Weder C. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 14. P. 4677.
5. Yamamoto T., Yamada W., Takagi M., Kuzu K., Maruyama T., Ooba N., Tomaru S., Kurihara T., Kaino T., Kubota K. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6620.
6. Yamamoto T., Honda K., Ooba N., Tomaru S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 1. P. 7.
7. Egbe D.A.M., Klemm E. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 11. P. 2683.
8. Li J., Pang Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7487.
9. Olinga T.E., Destri S., Porzio W., Selva A. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 5. P. 1091.
10. Ueda M., Ito T., Ohba Y., Sone T. // Polym. J. 1992. V. 24. P. 693.
11. Stephens R.D., Castro C.E. // J. Org. Chem. 1963. V. 28. № 16. P. 3313.
12. Austin W.B., Below N., Kelleghan W.J., Lau K.S.Y. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. № 9. P. 2280.
13. Harris S.J., Walton D.R.M. // Tetrahedron. 1978. № 34. P. 1037.
14. Khotina I.A., Destri S., Porzio W., Botta C. // Abstrs. Europhys. Conf. on Macromolecular Chemistry and Physics. Electrooptical Properties of Polymers and Related Phenomena. Varenna, Italy, 1998. P. 36.
15. Moroni M., Le Moigne J., Pham T.A., Bigot J.-Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 6. P. 1964.
16. Franke V., Mangel T., Müllen K. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2447.
17. Swager T.M., Gil C.J., Wrighton M.S. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 12. P. 4886.
18. Crosby J.N., Crosby G.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 3. P. 991.
19. Destri S., Ferro D.R., Khotina I.A., Porzio W., Farina A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 8. P. 1973.

Synthesis and Properties of Poly(aryleneethynylenes) with Hexyl-Substituted Oligothiophene Groups

S. Destri*, W. Porzio*, I. A. Khotina, C. Botta*, and R. Consonni***

*Istituto di Chimica delle Macromolecole Consiglio Nazionale delle Ricerche,
Via Bassini 15, Milano, 20133 Italy

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—A series of new poly(phenyleneethynylenes) with a regular structure were prepared by the Pd-catalyzed condensation of dibromides and diethynyl compounds, such as the derivatives of hexyl-substituted oligo(thiophenes), anthracene, and benzene. The structure of the synthesized polymers was determined by NMR spectroscopy. The optical properties of monomers, model compounds, and polymers were studied. The polymers of interest, in particular, those containing anthracene units show appreciable luminescence quantum yields. The luminescence quantum yields of the corresponding polymers are lower than those of the monomers containing anthracene and benzene.