

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 7, с. 1045–1052

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+14+49):546.56

### НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С БИХИНОЛИВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С Cu(I): СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<sup>1</sup>

© 2003 г. М. Я. Гойхман\*, И. В. Гофман\*, И. В. Подешво\*,  
Е. Л. Александрова\*\*, А. О. Поздняков\*\*\*, В. В. Кудрявцев\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова  
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, 12

\*\*\*Институт проблем машиноведения Российской академии наук  
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

Поступила в редакцию 28.08.2002 г.

Принята в печать 12.02.2003 г.

Синтезированы новые полиамидокислоты – форполимеры полибензоказинонимидов, содержащие в основной цепи звенья 2,2'-бихинолила. Показано, что эти полимеры образуют стабильные комплексы с солями одновалентной меди. Результаты механических и термомеханических исследований подтверждают предположение об образовании в металл-полимерных комплексах дополнительной системы межмолекулярных связей, отсутствующих в исходном полимере. Фоточувствительность металл-полимерных комплексов возрастает на порядок по сравнению с исходным полимером. Показано, что квантовый выход фотогенерации носителей заряда в комплексах может быть существенно повышен путем введения в них фуллерена.

В последние 10 лет большое внимание исследователей привлекают комплексы, образованные переходными металлами с бипиридилом и бихинолилом [1–5]. Для этих комплексов характерна уникальная комбинация химической стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойств при большом времени жизни возбужденного состояния. Отмечается [4], что указанные комплексы играли и продолжают играть ключевую роль в развитии фотохимии, фотофизики, фотокатализа, электрохимии, хими- и электрохемилюминесценции и в исследованиях процессов переноса энергии.

Нам представилось интересным получить металл-полимерные комплексы на полимерных матрицах, отличающихся высокой термостойкостью. В качестве объектов исследования выбраны полибензоказинонимиды (ПБОИ) и их форполимеры, что обусловлено уникальной комбинацией термостойкости, которой обладают ПБОИ, и гидролитической стабильности соответствующих форполимеров – полиамидокислот (ПАК) [6].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### Очистка мономеров и растворителей

Метилен-бис-антраниловая кислота, фуллерен C<sub>60</sub>, дифениламин, хлорид меди (товарные продукты) не подвергали дополнительной очистке. Тионилхлорид очищали перегонкой, отбирая фракцию 75.5°C. N-метилпирролидон сушили над

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32421).

E-mail: goikhman@hq.macro.ru (Гойхман Михаил Яковлевич).

гидридом кальция, перегоняли под вакуумом;  $T_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$  при 10 мм рт.ст.

Синтез 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты по реакции Пфитцингера из изатина и ацетоина описан в работе [7].

#### *Синтез дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты*

В одногорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0.016 моля 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты и 250 мл тионилхлорида и кипятили 4.5 ч. Кристаллы, выпавшие после охлаждения, отфильтровывали, промывали толуолом, сушили. Выход 93%.  $T_{\text{пл}} = 258^\circ\text{C}$ .

Синтез N,N'-дифенилоксид-бис-(тримеллитимидо)кислоты и ее дихлорангидрида описан в работе [8].

#### *Синтез ПАК и комплексов ПАК–Cu<sup>+</sup>*

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, помещали 0.002 моля метилен-бис-антраниловой кислоты и 6.5 мл N-метилпирролидона, перемешивали до полного растворения кислоты, после чего охлаждали раствор до  $-15^\circ\text{C}$ . В охлажденный раствор добавляли 0.0004 моля дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты и 0.0016 моля дихлорангидрида N,N'-дифенилоксид-бис-(тримеллитимидо)кислоты. Супензию перемешивали при  $-15^\circ\text{C}$  в течение 50 мин, после чего вне охлаждающей бани добавляли 0.05 мл окиси пропилена и перемешивали при комнатной температуре в течение 4–5 ч.

Из полученного раствора полимера на стеклянных подложках отливали пленки, которые подвергали сушке при  $100^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Толщина пленок для механических и термо-механических измерений составляла 20–30 мкм, а для фотофизических исследований – 1–3 мкм.

Металл-полимерные комплексы получали смешением растворов ПАК и хлорида меди. К разбавленному раствору полимера в N-метилпирролидоне при перемешивании добавляли раствор хлорида меди в N-метилпирролидоне из расчета 1 моль CuCl на 2 моля бихинолиловых звеньев. Комплекс образуется при комнатной температуре в течение нескольких минут. Растворы металл-полимерного комплекса имеют интен-

сивную окраску фиолетового цвета. Из полученного раствора на стеклянных подложках отливали пленки, которые подвергали сушке при  $80^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Пленки, содержащие фуллерен, получали по методике [9].

Конверсию ПАК и комплексов ПАК–Cu<sup>+</sup> в соответствующие ПБОИ проводили методом термической циклизации в пленках до  $250^\circ\text{C}$  [6].

Характеристическую вязкость синтезированных ПАК и ПАК–Cu<sup>+</sup> измеряли в соответствии с методикой [6].

#### *Механические испытания пленок*

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 мм с длиной рабочей части 20 мм. Образцы вырезали медицинским скальпелем с помощью шаблона, позволяющего получить полосы с взаимно параллельными краями. Отсутствие краевых дефектов в подготовленных к испытаниям образцах контролировали визуально с помощью микроскопа МБС-2. Толщину образцов определяли с помощью встроенного контактного измерителя толщины (фирма "Heidenhain", Германия), причем для расчетов использовали величину, усредненную по результатам трех измерений в разных точках рабочей части; ширину образцов измеряли с помощью горизонтального оптического компаратора ИЗА-2.

Испытания проводили на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (фирма "UTS testsysteme", Германия) при скорости растяжения образцов 20 мм/мин (100%-ное изменение начальной длины образца в мин). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по результатам испытаний определяли модуль упругости  $E$ , прочность на разрыв  $\sigma_p$ , разрывную деформацию  $\varepsilon_p$  и предел пластичности  $\sigma_{\text{p}}$ .

Средние значения измеряемых величин для каждого вида образцов рассчитывали по результатам не менее, чем четырех-пяти испытаний, при которых зарегистрированы максимальные значения определяемых характеристик, причем величины  $\varepsilon_p$  на этих образцах не должны были различаться более чем на 10% (что позволяло ис-

ключить влияние на результаты измерений объемных и краевых дефектов образца).

Температуры стеклования  $T_c$  определяли термомеханическим методом на установке УМИВ-3 в режиме одноосного растяжения пленок под действием растягивающего усилия 0.5 МПа в условиях нагрева образца с постоянной скоростью 5 град/мин.

#### *Измерение фотофизических характеристик*

Измерения светочувствительности  $S_{0.1}$  и квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  выполнены в электрофотографическом режиме по методике [10, 11] в области спектра 400–900 нм при напряженности электрического поля  $E_s = 10$ –100 В/мкм. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer" в области 400–1200 нм. Спектры люминесценции снимали в стационарном режиме при освещении ртутной лампой при комнатной температуре. Светочувствительность  $S_{0.1}$  – величину, обратную экспозиции, необходимой для достижения критериально-го изменения поверхностного потенциала, определяли по критерию спада поверхностного потенциала слоя на 10% от начальной величины ( $dV/V = 0.1$ ).

По наклону зависимостей  $\eta = f(E_s)$  по методике [11] с привлечением модели Онзагера рассчитывали квантовый выход связанных пар  $\eta_0$  и радиусы термализации  $r_t$ , на которых образовавшиеся при поглощении фотона кулоновски связанные пары носителей заряда приходят в термическое равновесие с решеткой.

МТА проводили с помощью магнитного масс-спектрометра MX1320. Перед началом эксперимента давление в камере масс-спектрометра поддерживали на уровне  $10^{-5}$  Па. Пленки формировали из раствора полимера на никелевой подложке, оснащенной нагревателем и хромель-алюмелевой термопарой. После нанесения раствора полимера на подложку ее выдерживали около 1 ч на воздухе при комнатной температуре, а затем помещали в вакуумную камеру масс-спектрометра и откачивали пары растворителя. Толщина полимерных пленок после удаления растворителя составляла  $2 \pm 0.5$  мкм. В ходе термодесорбционного эксперимента одновременно регистрировали интенсивность линии масс-спектра с  $m/e = 720$  (основная линия масс-спектра  $C_{60}$ ) и

полный ионный ток  $I$ . Скорость прогревания образца составляла 10 град/с. Полный ионный ток пропорционален суммарной скорости выделения всех летучих продуктов из образца. Следовательно, площадь под кривой зависимости  $I(t)$  от времени с начала эксперимента  $t_0$  до текущего времени эксперимента  $\tau$  прямо пропорциональна массе выделившихся из образца летучих продуктов. Выражение для текущей массы  $m$  исследуемого образца имеет вид

$$m = m_0 - k \int_{t_0}^{\tau} I(t) dt, \quad (1)$$

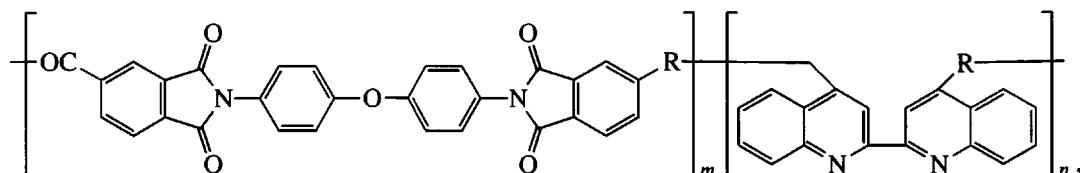
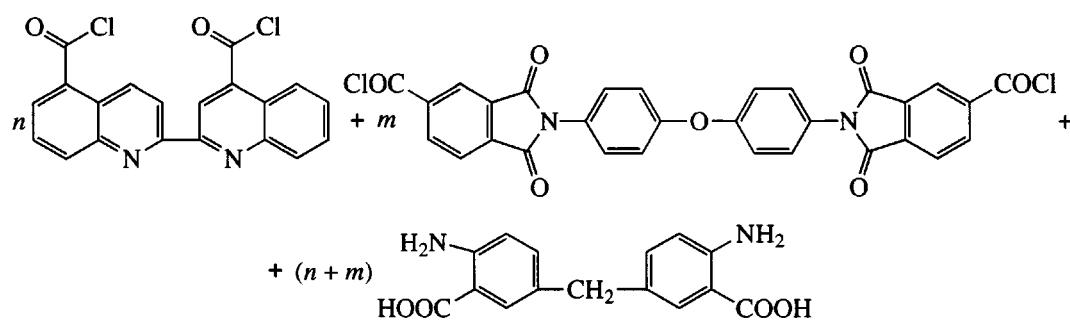
где  $m_0$  – масса образца в начале эксперимента,  $k$  – эмпирический коэффициент. Для построения истинной зависимости массы образца от температуры необходимо экспериментально определить значения  $m_0$  и  $k$ .

Температурные зависимости массы образца в ходе МТА рассчитывали по формуле (1) с помощью экспериментально определенных зависимостей  $I(t)$ . Отметим, что зависимости строились в относительных единицах, поскольку определение значений  $k$  представляет некоторые экспериментальные сложности, что позволяет делать лишь качественные выводы о температурной зависимости массы образца в условиях эксперимента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПБОИ получают взаимодействием дихлорангидридов имидсодержащих дикарбоновых кислот с бис-антраниловыми кислотами. Нами синтезированы форполимеры ПБОИ с хинолиловыми звеньями в основной цепи на основе метилен-бис-антраниловой кислоты, дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты и дихлорангидрида бис-тримеллитимидодикарбоновой кислоты, а также получены комплексы указанных полимеров с  $Cu^{+}$ .

ПБОИ получают в две стадии, причем синтез металл-полимерных комплексов, на наш взгляд, целесообразно проводить на стадии форполимеров – ПАК. На схеме 1 представлен синтез ПАК методом низкотемпературной поликонденсации, а на схеме 2 – структура комплексов этих полимеров с хлоридом одновалентной меди.



где  $R = -OC-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-\text{NH}-CO-$ ,  $m:n = 80:20$ .

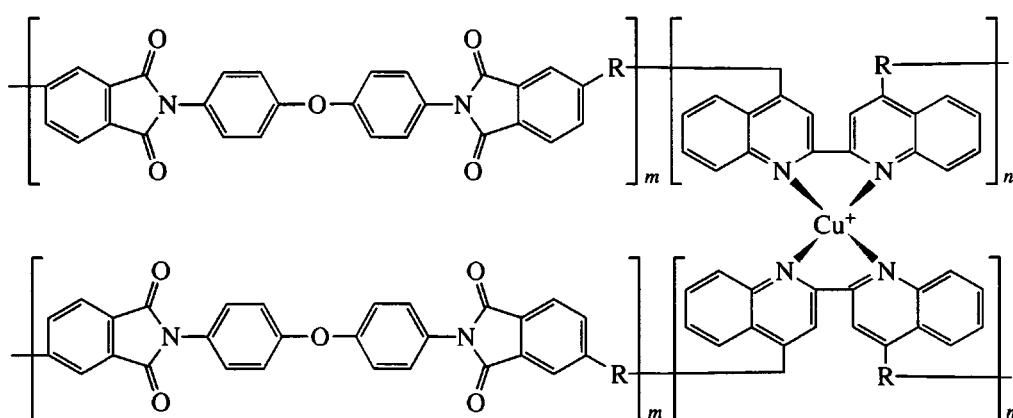


Схема 2

Полученные форполимеры хорошо растворимы в N-метилпирролидоне (до 15%), в то время как продукты их циклизации не растворимы в органических растворителях.

Как отмечалось выше, комплекс образуется при комнатной температуре в течение нескольких минут при смешении растворов ПАК и  $\text{CuCl}$  в N-метилпирролидоне, причем растворы металл-полимерных комплексов имеют интенсивную фиолетовую окраску. Необходимо подчеркнуть, что при образовании металл-полимерного комплекса происходит значительное увеличение вязкости раствора, что свидетельствует об образовании межцепочных сшивок (схема 2). Чтобы избежать

вызванного этим снижения растворимости полимера, исследования проводили на сополимере, содержащем 20% бихинолиловых звеньев.

Результаты исследования механических и термомеханических свойств и показателей термостойкости пленок синтезированных полимеров – исходной ПАК, комплексов ПАК– $\text{Cu}^+$  и продуктов их термической циклизации, а также характеристические вязкости растворов ПАК и их комплексов в N-метилпирролидоне представлены в табл. 1.

Необходимо отметить, что все полученные полимеры обладают высокими физико-механичес-

Таблица 1. Свойства ПБОИ, содержащих комплексы  $\text{Cu}^+$  и соответствующих ПАК

| Полимер             | $[\eta]$ , дл/г | $E$ , ГПа       | $\sigma_n$  | $\sigma_p$  | $\varepsilon_p$ , % | $T_c$ , °C | $\varepsilon_{max}^*$ до деструкции |
|---------------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|---------------------|------------|-------------------------------------|
|                     |                 |                 | МПа         |             |                     |            |                                     |
| Исходная ПАК        | 1.84            | $3.10 \pm 4$    | $105 \pm 4$ | $95 \pm 4$  | $20 \pm 2$          | 145        | 35–40                               |
| ПАК– $\text{Cu}^+$  | 3.57            | $3.35 \pm 0.15$ | $115 \pm 4$ | $110 \pm 5$ | $16 \pm 2$          | 150        | 3–4                                 |
| Исходный ПБОИ       | –               | $3.20 \pm 0.15$ | $155 \pm 6$ | $148 \pm 5$ | $17 \pm 2$          | 245        | 20–25                               |
| ПБОИ– $\text{Cu}^+$ | –               | $4.15 \pm 0.10$ | $175 \pm 2$ | $173 \pm 2$ | $11 \pm 1$          | –          | 2–3                                 |

\* См. рис. 1.

кими свойствами. Из приведенных в таблице механических характеристик особое внимание следует обратить на модуль упругости. Эта характеристика напрямую отражает состояние системы межмолекулярных связей в полимере, в частности наличие химических связей, т.е. межцепных сшивок. Как видно из полученных результатов, на пленках ПАК, содержащих комплексы меди, наблюдается несколько повышенный модуль по сравнению с образцами без Cu, однако, эта разница невелика.

Возможно, различия в интенсивности межмолекулярных взаимодействий, обусловленные наличием или отсутствием связей полимер–Си, нивелируются за счет системы водородных связей [12] в обоих образцах ПАК, которая и обеспечивает высокие значения  $E$ .

Разница величин  $E$  образцов, содержащих медь, и контрольных образцов наиболее ощутима в случае циклизованных полимеров, свидетельствуя о существенно повышенной плотности межмолекулярных связей в содержащей ионы меди пленке ПБОИ. Данный эффект можно отнести лишь за счет наличия в этом полимере межцепных сшивок.

Существенные различия в поведении исходных полимеров и их комплексов с медью выявляются при анализе термомеханических кривых (рис. 1). Наиболее интересным для нас параметром при термомеханических исследованиях была величина податливости образца в области температур выше  $T_c$ . Она может быть охарактеризована суммарной деформацией образца в ходе его нагревания (как для многих термостойких полимеров термомеханические кривые исследованных пленок имеют максимум, после прохождения которого в ходе нагревания жесткость образца начинает снова расти из-за начала деструкционных

процессов в полимере). При сравнении указанных величин (максимальная  $\varepsilon$  до деструкции в табл. 1) для пленок исходных полимеров и комплексов полимер–Си видно, что они различаются на порядок. Указанный факт свидетельствует о резком понижении податливости при введении в полимер ионов  $\text{Cu}^+$ . Это понижение молекулярной подвижности – наглядное свидетельство образования системы дополнительных межцепных взаимодействий в изучаемых металл-полимерных комплексах. Отметим, что для комплексов ПБОИ–Си факторы, ограничивающие подвижность макроцепей, действуют столь эффективно, что на термомеханической кривой вообще не удается зафиксировать температуру стеклования – в процессе нагревания образца не зарегистрировано области роста податливости. Соответственно приведенная в табл. 1 величина  $\varepsilon_{max}$  для пленки этого полимера – полная величина удлинения образца от начала измерений до области деструкционного повышения жесткости.

Как отмечалось выше, металл-полимерные комплексы могут обладать фотопроводимостью,

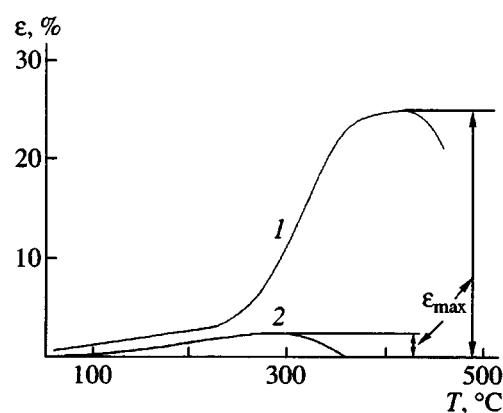


Рис. 1. Термомеханические кривые пленок ПБОИ (1) и комплексов ПБОИ– $\text{Cu}^+$  (2).

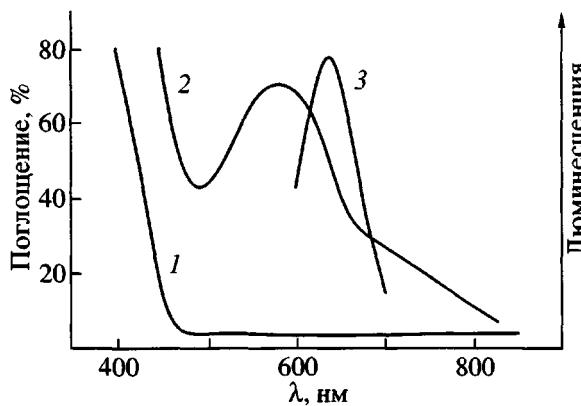


Рис. 2. Спектры поглощения ПАК (1), ПАК- $\text{Cu}^+$  (2) и люминесценции ПАК- $\text{Cu}^+$  (3).

т.е. под действием излучения в них могут возникать свободные носители заряда — электроны или дырки.

На рис. 2 приведены данные по поглощению и люминесценции синтезированных ПАК. Как видно из спектров, исходный полимер практически не поглощает в области 450–900 нм. Совершенно иначе ведет себя полимерный комплекс с медью, для которого в спектрах поглощения наблюдается интенсивный пик при 570 нм, а в спектрах люминесценции — пик в области 660–670 нм.

Известно, что фотофизические характеристики подобных систем могут быть значительно улучшены введением сенсибилизаторов. Поэтому нами были исследованы спектральные свойства и фотопроводимость металл-полимерного комплекса в присутствии сенсибилизатора — фуллерена, увеличивающего квантовый выход электронов.

Спектры светочувствительности и поглощения исходной ПАК, ПАК- $\text{Cu}^+$  и металл-полимерного комплекса с добавкой фуллерена (содержание сенсибилизатора — 2% от массы полимера)

Таблица 2. Фотофизические свойства металл-полимерных комплексов в зависимости от содержания  $\text{Cu}^+$

| Мольная концентрация $\text{Cu}^+$<br>(по бихинолилу) | $I$ , % | $\eta$ |
|---|---------|--------|
| 0.125   | 4       | 0.02   |
| 0.25  | 10      | 0.025  |
| 0.5   | 15      | 0.03   |

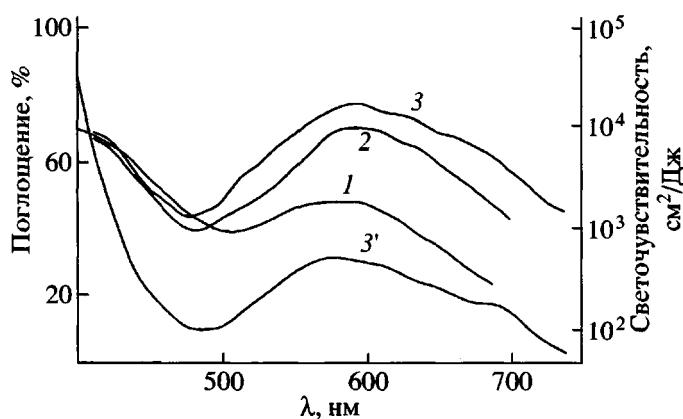


Рис. 3. Спектры светочувствительности ПАК (1), ПАК- $\text{Cu}^+$  (2), ПАК- $\text{Cu}^+$ -фуллерен (3) и поглощения ПАК- $\text{Cu}^+$ -фуллерен (3').

представлены на рис. 3. При введении фуллерена в спектре поглощения комплекса появляется слабый максимум в области 680 нм. Светочувствительность при формировании металл-полимерного комплекса возрастает почти на порядок по сравнению с исходным сополимером, а введение в комплекс фуллерена приводит к дальнейшему (в ~3 раза) возрастанию  $S_{0.1}$ .

Квантовый выход носителей заряда для всех образцов постоянен в полосе поглощения и составляет 0.03 для металл-полимерного комплекса и 0.045 для образцов с добавкой фуллерена. Радиус термолизации для исследованных металл-полимерных комплексов составил 2.5 нм.

Результаты исследования фотофизических свойств (фотопоглощения  $I$  на длине волны 600 нм и квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда  $\eta$ ) полимеров с различным содержанием меди приведены в табл. 2. Как видно, квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда, как и поглощение (оба показателя характеризуют свойства комплекса) возрастают с увеличением концентрации  $\text{Cu}^+$ , что подтверждает наше предположение об определяющей роли комплексообразования в процессе генерации носителей заряда.

Границы температурного диапазона, в котором могут использоваться изучаемые материалы, определяются процессами деструкции комплекса. О протекании этих процессов в системе можно судить по изменениям фотофизических характеристик пленок по мере их прогревания. При про-

гревании исследованных пленок ПАК–Cu<sup>+</sup> до 180°C их фотофизические характеристики практически не изменяются. Однако термическая обработка до 250°C приводит к снижению светочувствительности на порядок.

Поскольку введение фуллерена вызывает существенное увеличение фотопроводимости синтезированных металл-полимерных комплексов, представляет интерес изучение характера взаимодействия фуллерена с полимерной цепью и его состояния в полимере. Определенную информацию по этим вопросам удалось получить в результате исследования синтезированных образцов методом МТА.

На рис. 4 приведены температурные зависимости скорости десорбции фуллерена, полученные при нагревании пленок ПАК и ПАК–Cu<sup>+</sup> с добавками фуллерена, и потери массы образца ПАК–Cu<sup>+</sup> в ходе МТА. Видно, что десорбция фуллерена из образца, содержащего металл-полимерный комплекс, происходит в существенно более широком диапазоне температур, чем из пленки исходной ПАК. Кроме того, зависимость скорости десорбции от температуры для комплекса имеет довольно сложный вид. Это позволяет предположить, что молекулы фуллерена находятся в полимерной матрице в различных состояниях. Ранее [13–15] на примере разных систем полимер–фуллерен мы показали, что вид термодесорбционных спектров нейтральных молекул фуллерена существенным образом определяется их структурным состоянием (кристаллическое или аморфное), а для систем полимер–фуллерен – типом взаимодействия последнего с макромолекулой (наличие или отсутствие прочной ковалентной связи). Естественно предположить, что наличие термодесорбционных состояний фуллерена в более высокотемпературной области, наблюдаемое на комплексах ПАК–Cu<sup>+</sup> по сравнению с исходной ПАК указывает на наличие более прочного взаимодействия фуллерена с макромолекулой. Косвенно о прочном взаимодействии фуллерена с макромолекулой свидетельствует то, что десорбция фуллерена начинается симбатно с потерей массы образца (рис. 4, кривая 3).

Таким образом, впервые синтезированы бихинолилсодержащие ПАК – форполимеры ПБОИ и их комплексы с Cu(I). На их основе можно полу-

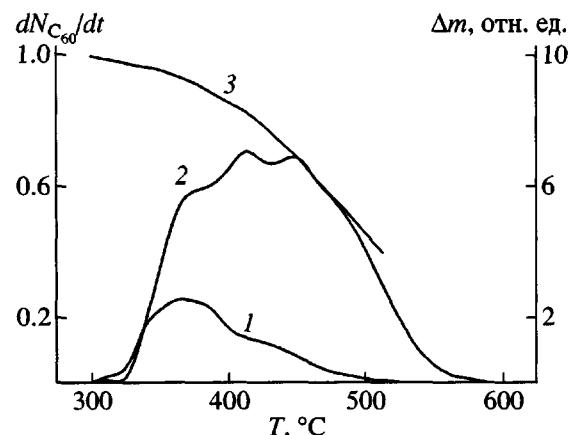


Рис. 4. Температурные зависимости скорости десорбции C<sub>60</sub> из ПАК (1), ПАК–Cu<sup>+</sup> (2) и потери массы ПАК–Cu<sup>+</sup> (3).

чить прочные нехрупкие термостойкие пленки, обладающие заметной фотопроводимостью, которая может быть повышена путем введения в полимер фуллерена.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990.
2. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М.: Мир, 1988.
3. Мыльников В.С., Пуцейко Е.К., Теренин А.Н. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 897.
4. Juris A., Barigelli F., Campagna S., Belser P. // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 84. P. 85.
5. Sze Chit Yu // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3259.
6. Гойхман М.Я., Гофман И.В., Тихонова Л.Ю., Михайлова М.В., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 197.
7. Lesesne S.D., Henze H.R. // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 7. P. 1897.
8. Гойхман М.Я., Кудрявцев В.В., Гофман И.В., Матвеева Г.Н., Григорьев А.И., Лукасов С.А., Филатова Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 949.

9. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. // Оптич. журн. 2001. Т. 68. № 11. С. 67.
10. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
11. Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. № 5. С. 1047.
12. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
14. Pozdnyakov A.O., Ginzburg B.M., Pozdnyakov O.F., Redkov B.P. // Russian J. Appl. Chem. 2000. V. 73. № 1. P. 134.
15. Pozdnyakov A.O., Ginzburg B.M., Pozdnyakov O.F., Redkov B.P., Maricheva T.A., Artem'eva V.N., Kudryavtcev V.V. // Tech. Phys. Lett. 2000. V. 26. № 17. P. 46.
16. Kamanina N., Kaporskii L., Pozdnyakov A., Kotov B. // Proc. SPIE. 2000. V. 39. P. 228.

## New Polymers Containing Diquinolyl Units in the Backbone and Their Complexes with Cu(I). Synthesis and Photophysical Properties

M. Ya. Goikhman\*, I. V. Gofman\*, I. V. Podeshvo\*, E. L. Aleksandrova\*\*,  
A. O. Pozdnyakov\*\*\*, and V. V. Kudryavtsev\*

\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*Vavilov State Optical Institute,  
Birzhevaya liniya 12, St. Petersburg, 199034 Russia

\*\*\*Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia

**Abstract**—New poly(amic acids), prepolymers of poly(benzoxazinone imides) containing 2,2'-diquinolyl units in the backbone, were synthesized. It was shown that these polymers form stable complexes with univalent copper salts. Mechanical and thermomechanical measurements support the assumption that the additional system of intermolecular bonds that is absent in the original polymer occurs in metal–polymer complexes. The photosensitivity of metal–polymer complexes increases by an order of magnitude compared to the original polymer. It was found that the quantum yield of charge-carrier photogeneration in the complexes may be significantly increased upon incorporation of fullerene.