

УДК 541(64+14):542.954

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОФЕНОВЫЕ И ДИБЕНЗОТИОФЕНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 2007 г. М. Л. Кештов*, Е. И. Малыцев**, Д. А. Лыпенко**,
М. А. Брусенцева**, М. А. Сосновый**, В. А. Васнев*,
А. С. Перегудов*, А. В. Ванников**, А. Р. Хохлов*

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.
Принята в печать 02.10.2006 г.

Синтезированы новые бис-(α -дикетоны), содержащие тиофеновые и дibenзотиофеновые группы. Взаимодействием этих мономеров с ароматическими тетрааминами в условиях высокотемпературной поликонденсации получена серия новых полифенилхиноксалинов, сочетающих высокие термические и механические характеристики с растворимостью в органических растворителях. Полифенилхиноксалины интенсивно флуоресцируют в растворе и в виде тонких пленок с максимумами в интервале 432–522 (тиофенсодержащие) и 450–530 нм (дibenзотиофеновые).

Сопряженные полимеры являются объектом исследования из-за больших возможностей их практического применения, например, в светодиодах [1]. Известно, что для получения высокоэффективных светодиодов необходимо соблюдение баланса электронов и дырок, что, в частности, достигается введением в макромолекулы электроноакцепторных фрагментов – пиридиновых, охидазоловых, хинолиновых и хиноксалиновых [2–4]. Можно предположить, что полифенилхиноксалины (**ПФХ**) будут иметь высокое электронное сопротивление благодаря присутствию четырех электроотрицательных гетероатомов. Перспективным подходом для улучшения квантового выхода является не только соблюдение баланса дырочной и электронной проводимости, но и создание монослойных биполярных (донорно-акцепторных) эмиссионных полимеров. В настоящей работе для решения указанной задачи использовано сочетание тио-

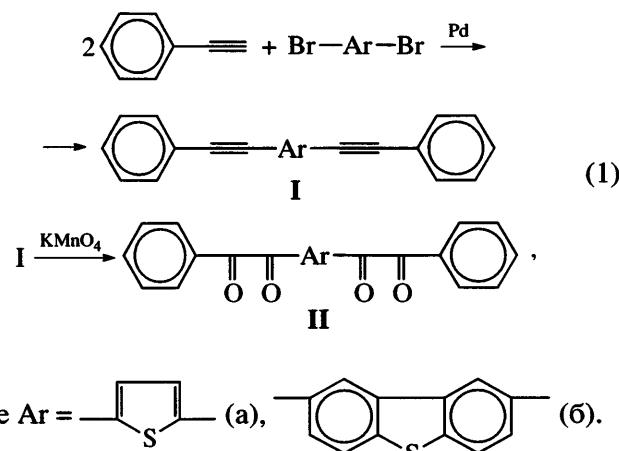
фен- и хиноксалинсодержащих фрагментов в макромолекулах **ПФХ**, которые, как известно, обладают высокой термической и окислительной стабильностью, хорошими механическими, пленкообразующими свойствами и растворимостью в органических растворителях [5]. С этой целью были синтезированы и исследованы новые **ПФХ**, звенья которых содержат хиноксалиновые фрагменты в качестве электронно-инжектирующих и транспортных единиц и тиофеновые – в качестве дырочно-транспортных фрагментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения новых **ПФХ** были синтезированы не описанные ранее бис-(α -дикетоны), содержащие тиофеновые и дibenзотиофеновые группы. Указанные соединения получали взаимодействием дибромароматических соединений с двукратным мольным количеством фенилацетилена по реакции Соногашира, а образующиеся (бисфенилэтинил)арилены I были окислены до целевых бис-(α -дикетонов) (II):

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32798).

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбие-вич).

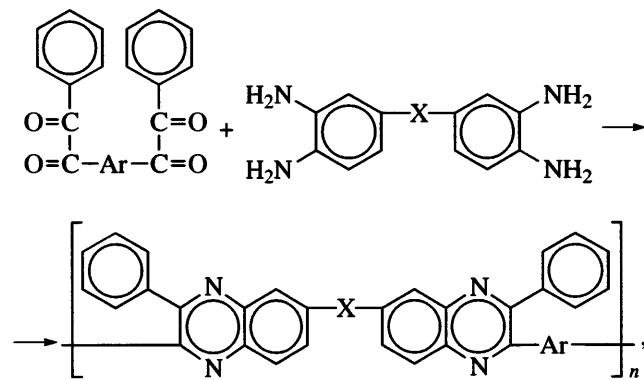


Строение промежуточных соединений I и целевых продуктов II было подтверждено данными элементного анализа, КР и ЯМР-спектроскопии. В частности, в КР-спектрах соединений I в области $2200\text{--}2220\text{ cm}^{-1}$ присутствуют сильные полосы поглощения, характерные для ацетиленового фрагмента. Слабые полосы вблизи $1660\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям групп CO в α -дикетонных фрагментах соединения II. ПМР-спектры соединения I_б содержат сигналы ароматических протонов в интервале 7.3–8.7 м.д., а в случае II_б они сдвинуты в более слабое поле и находятся в области 7.5–9.1 м.д. Кроме упомянутых выше сигналов в спектрах ЯМР ^1H соединения I_б также присутствует два дублета $\delta = 8.03$ ($J = 8.1$, 2Н, Н), $\delta = 7.65$ ($J = 8.1$, 2Н, Н) и два мультиплета при $\delta = 7.59$ (4Н, Н), $\delta = 7.43$ (6Н, Н), а в случае II_б – три дублета и два хорошо разрешенных триплета при $\delta = 8.29$ (д, $J = 8.2$, 2Н, Н), $\delta = 8.04$ (д, $J = 8.2$, 2Н, Н), $\delta = 7.98$ (д, $J = 8.05$, 4Н, Н) и $\delta = 7.76$ (т, $J = 7.2$, 2Н, Н), $\delta = 7.63$ (т, $J = 7.2$, 2Н, Н). Аналогичные отнесения сигналов приведены и для I_а, II_а (экспериментальная часть). Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^1H было сделано по соотношению интегральных интенсивностей сигналов и на основании величин констант спин-спинового взаимодействия.

В углеродных спектрах соединений I_а и I_б в области $\delta = 80\text{--}150$ м.д. обнаруживаются 8 и 12 интенсивных сигналов соответственно, по два из которых ($\delta = 80\text{--}90$ м.д.) относятся к ацетиленовым фрагментам, а 6 и 10 из оставшихся – к ароматическим углеродам. Характерной особенностью спектров ЯМР ^{13}C соединений II_а и II_б является наличие слабопольных сигналов в области 190–200 м.д., свойственных α -дикетонным фрагмен-

там. Кроме перечисленных сигналов между 120 и 150 м.д. присутствуют также 6 и 10 интенсивных сигналов, относящихся к 6 и 10 различным типам атомов углерода ароматических фрагментов соединений II_а и II_б.

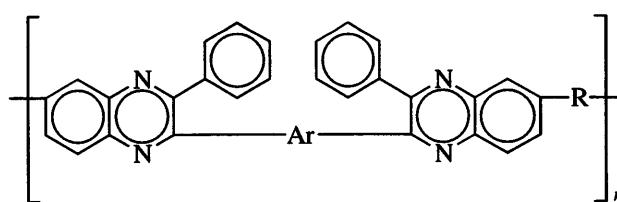
Поликонденсацией бис-(α -дикетонов) II с ароматическими тетрааминалами были получены ПФХ в соответствии с приведенной ниже схемой



где $\text{X} = -$ (ПФХ-1, ПФХ-4), $-\text{O}-$ (ПФХ-2, ПФХ-5), $-\text{CH}_2-$ (ПФХ-3, ПФХ-6).

Синтез ПФХ осуществляли согласно методикам [6] в *m*-крезоле при 150°C в токе аргона в течение 7 ч. Реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с приведенными вязкостями 0.91–1.10 дL/g. Высокие вязкостные характеристики ПФХ достаточны для получения на их основе прочных и эластичных пленок. В ИК-спектрах всех полимеров присутствуют полосы поглощения вблизи 1640 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связей C=N в хиноксалиновых циклах; отсутствие полос поглощения в области $1600\text{--}1660$ и $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям групп CO и NH₂, свидетельствует о высокой степени завершенности реакции. В спектрах ЯМР ^{13}C полифенилхиноксалинов также отсутствуют сигналы в области ~ 200 м.д., свойственные карбонильным группам бис-(α -дикетонных) фрагментов, что указывает на низкую концентрацию концевых групп. В протонных спектрах ПФХ-3 в области 7.2–8.0 м.д. присутствуют три мультиплета, относящиеся к 10 ароматическим атомам водорода, и один синглет при $\delta_{\text{H}} = 6.37$ м.д., принадлежащий тиофеновому фрагменту. Характерной особенностью ПФХ-3 является наличие сильнопольного сигнала при $\delta_{\text{H}} = 4.37$ м.д., свойственного протонам метиленового фрагмента. Хотя протонные спектры

Некоторые характеристики ПФХ общей формулы



Полимер	-Ar-	-R-	$\eta_{\text{пр}}$, (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	$T_{\text{размгч}}$, °C	$T_{10\%}$, °C (воздух)	Свойства пленок при растяжении		$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}, \text{нм}$
						$\sigma, \text{МПа}$	$\varepsilon, \%$		
ПФХ-1		-	1.10	345	550	74	14	414 428	522 530
ПФХ-2		-O-	0.95	280	520	70	21	422 419	471 515
ПФХ-3		-CH ₂ -	0.91	270	495	68	25	426 421	465 518
ПФХ-4		-	0.99	380	560	78	4	374 375	441 482
ПФХ-5		-O-	1.01	320	555	74	5	378 377	438 465
ПФХ-6		-CH ₂ -	1.10	310	530	73	5	381 381	432 450

* В числителе – для растворов в хлороформе (10^{-5} моль/л), в знаменателе – для пленок.

ПФХ-3 сложны, отношение интегральных интенсивностей алифатической и ароматической частей соответствует предложенной структуре. В ЯМР ¹³C спектрах ПФХ-3 в области 127–152 м.д. наблюдаются 14 сигналов, семь из которых ключевые, и один характерный сильнопольный сигнал, принадлежащий атому углерода метиленовой группы. Такие же соотнесения были сделаны и для остальных полимеров.

Большинство ПФХ частично или полностью растворимы в аprotонных диполярных растворителях (ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидон) в *m*-крезоле, ТГФ и хлороформе. Исключение составляет ПФХ-4, который растворяется только в трифторуксусной и метансульфоновой кислотах. Хорошая растворимость в хлороформе и трифторуксусной кислоте позволила получить на основе этих полимеров пленки, механические свойства которых приведены в таблице. Все пленки обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами. Предел прочности при расти-

жении и деформации лежит в интервале 68–78 МПа и 4–25% соответственно.

Термо- и термоокислительная стабильность полимеров были оценены с помощью ТГА при скорости нагревания 20 град/мин (таблица). Температура 10%-ной потери массы для всех полимеров на воздухе находится в пределах 495–560°C.

Температуры размягчения ПФХ оценены с помощью термомеханического анализа, результаты которого также представлены в таблице. Как видно, ПФХ обнаруживают высокие значения температур размягчения, которые варьируются в области 269–380°C в зависимости от структуры тетрааминного компонента и понижаются с увеличением гибкости полимерной цепи.

Некоторые оптические характеристики спектров поглощения и флуоресценции ПФХ в растворе и в тонких пленках также даны в таблице. Все полимеры имеют максимумы спектров поглощения в хлороформе в интервале 374–426 нм,

свойственные $\pi-\pi^*$ -переходам. Спектры поглощения ПФХ-1–ПФХ-3, содержащих тиофеновые фрагменты, характеризуются батохромным сдвигом по сравнению с дibenзотиофеновыми аналогами ПФХ-4–ПФХ-6.

ПФХ сильно флуоресцируют в хлороформе. В них наблюдаются максимумы спектров флуоресценции в интервале 432–522 нм. ПФХ-2–ПФХ-6 испускают синий свет, в то время как ПФХ-1 обнаруживает зеленую эмиссию с максимумом 522 нм.

В таблице приведены максимумы спектров поглощения и флуоресценции пленок ПФХ, которые находятся в области 375–428 и 450–530 нм. Спектры флуоресценции в тонких пленках имеют батохромный сдвиг по отношению к растворам; видимо, это связано с образованием агрегатов и эксимеров в пленках. Сравнение спектральных свойств синтезированных тиофенсодержащих полимеров с их фениленовыми аналогами показало, что введение в макроцепи полимера тиофенового фрагмента сопровождается некоторыми спектральными изменениями. Максимумы спектров поглощения тиофенсодержащих ПФХ сдвигаются в красную область по сравнению с обычными ПФХ [7–9]. Уменьшение энергии $\pi-\pi^*$ -перехода при замене фенильного радикала на тиофеновый фрагмент связано с индуктивным эффектом, уменьшением ширины щели и увеличением планарности полимерной цепи [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

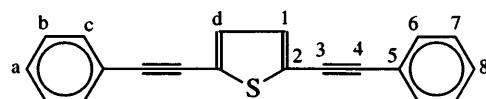
Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C исходных соединений и полимеров снимали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Perkin-Elmer 1720-X”, ТГА осуществляли на приборе “Perkin-Elmer TGA-7” при нагревании со скоростью 20 град/мин.

Спектры поглощения тонкослойных структур регистрировали с помощью спектрофотометра PC-2000.

Спектры флуоресценции полимерных слоев записывали на спектрофлуориметре модели “Hitachi 850”.

2,5-Бис-(фенилэтинил)тиофен (Ia)



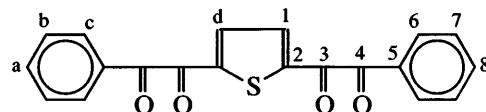
К раствору 1.210 г (5 ммолей) 2,5-дибромотиофена и 1.020 г (10 ммолей) фенилацетилена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{Ph}_3\text{P})_2$, 0.013 г (0.05 ммоля) Ph_3P , 0.019 г (0.01 ммоля) CuI . Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровали и промывали 10%-ным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.780 г (90%). $T_{\text{пл}} = 88$ – 89°C (из бутанола). КР (cm^{-1}): 2202 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.20 (с, 2H, H_d), 7.38 (м, 6H, H_a , H_c), 7.56 (м, 4H, H_b). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 82.17 ($\text{C}\equiv\text{C}^3$), 93.95 ($\text{C}\equiv\text{C}^4$), 122.42 (C^5), 124.48 (C^2), 128.27 (C^7), 128.53 (C^8), 131.34 (C^6), 131.71 (C^1).

Найдено, %: C 84.52; H 4.28; S 11.41.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}$

вычислено, %: C 84.47; H 4.25; S 11.27.

2,5-Бис-(фенилглиоксалил)тиофен (Ia)

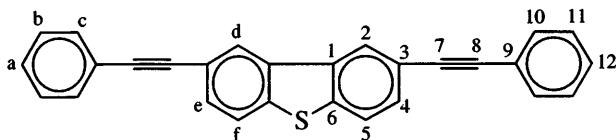


В трехгорлую колбу загружали 2.373 г (6 ммоля) соединения Ia, 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г KMnO_4 . Реакционную массу кипятили 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединяли и упаривали на роторном испарителе. Оставшийся осадок промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 1.94 г (93%). $T_{\text{пл}} = 95$ – 97°C . КР (cm^{-1}): 1661 (C=O). ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.54 (т, $J = 7.3$ Гц, 4H, H_b), 7.69 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, H_a), 7.84 (с, 2H, H_d), 8.05 (д, $J = 8.1$, 4H, H_c). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 128.94 (C^7), 130.25 (C^6), 131.93 (C^1), 135.18

(C⁵), 135.76 (C⁸), 146.11 (C²), 184.97 (C³=O), 190.57 (C⁴=O).

Найдено, %: C 69.03; H 3.41; S 9.39.
Для C₂₀H₁₂SO₄
вычислено, %: C 68.95; H 3.47; S 9.20.

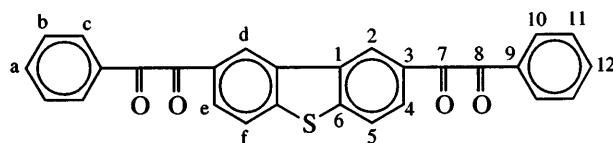
2,8-Бис-(фенилглиоксалил)дибензотиофен (IIб)



К раствору 1.71 г (5 ммолей) 2,8-дигидро-2,8-дибромодибензотиофена и 1.02 г (10 ммолей) фенилацетилена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) PdCl₂ · (Ph₃P)₂, 0.013 г (0.05 ммоля) Ph₃P, 0.019 г (0.01 ммоля) CuI. Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровали и промывали 10%-ным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.80 г (94%). T_{пл} = 171.7°C (из бутанола). КР (см⁻¹): 2202 (C≡C). ЯМР ¹H (ДМСО-d; δ, м.д.): 7.43 (м, 6H, H_a, H_b), 7.58 (м, 4H, H_c), 7.65 (д, J = 8.1 Гц, 2H, H_f), 8.03 (д, J = 8.1, 2H, H_e), 8.63 (с, 2H, H_d). ЯМР ¹³C (ДМСО-d; δ, м.д.): 89.79 (C≡C⁸), 92.31 (C≡C⁷), 119.21 (C⁹), 122.61 (C⁶), 123.76 (C²), 125.62 (C¹²), 129.10 (C¹¹), 130.36 (C^{4,5}), 131.63 (C¹⁰), 134.95 (C³), 139.67 (C¹).

Найдено, %: C 87.52; H 4.23; S 8.23.
Для C₂₈H₁₆S
вычислено, %: C 87.47; H 4.20; S 8.00.

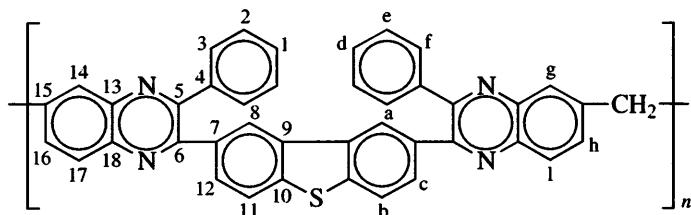
2,8-Бис-(фенилглиоксалил)дибензотиофен (IIб)



В трехгорловую колбу загружали 2.3 г (6 ммоля) соединения Iб, 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г KMnO₄ и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединили и упаривали на роторном испарителе. Оставшийся осадок промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 2.368 г (88%). T_{пл} = 238–240°C. КР (см⁻¹): 1675 (C=O). ЯМР ¹H (ДМСО-d; δ, м.д.): 7.63 (т, J = 7.6 Гц, 4H, H_b), 7.76 (т, J = 7.6 Гц, 2H, H_d), 7.98 (д, J = 8.1 Гц, 4H, H_c), 8.04 (д, J = 8.1, 2H, H_f), 8.29 (д, J = 8.1, 2H, H_e), 9.05 (с, 2H, H_a). ЯМР ¹³C (ДМСО-d, δ, м.д.): 124.53 (C²), 124.70 (C⁵), 128.32 (C⁴), 129.65 (C¹¹), 129.87 (C³), 130.08 (C¹⁰), 132.69 (C⁹), 135.12 (C⁶), 135.69 (C¹²), 146.59 (C¹), 194.46 (C⁷), 194.54 (C⁸).

Найдено, %: C 75.03; H 3.70; S 20.
Для C₂₈H₁₆SO₄
вычислено, %: C 75.00; H 3.57; S 7.14.

Полифенилхиноксалин 6



К суспензии 0.4605 г (2 ммоля) 3,3,4,4-тетраамино-2-фенилоксида в 5 мл *m*-крезола прибавляли 0.897 г (2 ммоля) соединения IIб. Реакционную массу выдерживали 2 ч и при перемешивании 25°C, далее нагревали при 120°C в течение 5 ч.

Раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток ацетона, осадок полимера отфильтровали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C. Приведенная вязкость ПФХ-6 равна 1.10 дL/g (*m*-крезол, 0.5 г/dL, 25°C). ЯМР ¹H

(CDCl₃; δ, м.д.): 8.38 (с, 2H, H_i), 8.07 (с, 2H, H_g), 8.01 (с, 2H, H_a), 7.61–7.00 (м, 16H, H_{b, c, h, d, e}), 4.40 (с, 2H, CH₂). ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ, м.д.): 153.49 (C⁶), 153.01 (C⁵), 152.54 (C¹⁰), 142.30 (C⁷), 141.31 (C¹⁵), 141.19 (C⁹), 140.28 (C¹⁸), 138.94 (C⁴), 135.55 (C¹³), 131.6 (C¹⁶), 129.7 (C¹⁷), 129.3 (C²), 128.77 (C¹), 128.50 (C³), 128.42 (C¹²), 128.25 (C¹¹), 123.24 (C¹⁴), 122.13 (C⁸), 38.90 (CH₂).

Аналогично синтезировали остальные ПФХ, характеристики которых приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akcelrud L. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 3. P. 875.
2. Karastatiris P., Mikroyaninidis J., Spiliopoulos I., Kulkarni A., Jeneke S. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 11. P. 7867.
3. Jandke M., Strohriegl P., Barleb S., Werner E., Brutting W. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 6434.
4. Beak J.B., Chen L.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 12. P. 3587.
5. Hergenrother P. // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 6. P. 1779.
6. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1584.
7. Hugest G., Bryce M. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 1. P. 94.
8. Thomas K.R., Lin J.T., Tao Y.T., Chuen C.H. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 6. P. 3516.
9. Hagnauer G.L., Mulligan G. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 477.
10. Perepichka I.F., Perepichka D.F., Meng H., Wudl F. // Adv. Mater. 2005. V. 17. № 13. P. 2281.

Synthesis and Photophysical Properties of Polyphenylquinoxalines with Thiophene and Dibenzothiophene Units in the Backbone

M. L. Keshtov^a, E. I. Mal'tsev^b, D. A. Lypenko^b, M. A. Brusentseva^b, M. A. Sosnovyi^b, V. A. Vasnev^a, A. S. Peregudov^a, A. V. Vannikov^b, and A. R. Khokhlov^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia
e-mail: keshtov@ineos.ac.ru

Abstract—New bis(α-diketones) containing thiophene and dibenzothiophene groups were synthesized. Via the reaction of these monomers with aromatic tetramines under high-temperature polycondensation conditions, a series of new polyphenylquinoxalines combining high thermal and mechanical characteristics with solubility in organic solvents were prepared. Polyphenylquinoxalines exhibit intense fluorescence in solution and in thin films with maxima in the region of 432–522 and 450–530 nm in the case of thiophene-containing and dibenzothiophene derivatives, respectively.