

УДК 541.64:547(245+246)

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛГЕРМАНОСИЛАНОВ И ПОЛИФЕНИЛГЕРМАНОКАРБОСИЛАНОВ¹

© 2007 г. Н. А. Попова*, Н. Н. Молоткова**, М. Г. Кузнецова*, А. А. Савицкий*,
В. И. Жунь*, О. Л. Лепендина***, Б. М. Ужинов****

*Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологий элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

**Институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

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

****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.
Принята в печать 15.11.2006 г.

Фенилзамещенные полигерманосиланы и полигерманокарбосиланы синтезированы по реакции Вюрца–Киппинга дехлорированием смесей дихлорфенилсиланов ($\text{PhSi}(\text{R})\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{H}$, Ph , винил) и дифенилдихлоргермана в присутствии ультрамелкодисперсной суспензии натрия. Синтезированные полимеры исследованы методами рентгенофлуоресцентного анализа, спектроскопии ИК-Фурье, УФ и ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si . Максимумы пиков УФ-спектров полимеров в растворах в ТГФ находятся в интервале длины волн 300–375 нм. Под действием УФ-облучения с длиной волны 320–380 нм наблюдалась фотолюминесцентная эмиссия с максимумами пиков в диапазоне 380–470 нм. Методом эксклюзационной хроматографии показано, что все полимеры и сополимеры имеют узкую форму кривой ГПХ, а индекс полидисперсности не превышает 1.5. По данным динамического ТГА, уменьшение массы этих полимеров уже при 500°C достигает 80%. В результате формирования разветвленных структур винилзамещенные сополимеры имеют более широкую форму кривой ГПХ (индекс полидисперсности ~6), а выход неорганического остатка при 900°C составляет 40%.

π-Сопряженные полимеры, применяемые при производстве электролюминесцентных приборов с тонкослойными покрытиями, привлекают все большее внимание, как с точки зрения теоретических исследований, так и в связи с возможностью использования в производстве плоских дисплеев и светоизлучающих диодов [1–4]. По сравнению с неорганическими фотолюминесцентными материалами и органическими мономерами [5–8] фотолюминесцентные полимерные материалы имеют ряд преимуществ, в частности возможность реализации трех основных цветов (красный, зеленый, голубой) за счет контроля π-π*-перехода пу-

тем направленного регулирования строения и состава полимерных молекул. Несмотря на то, что полимерные источники красного и зеленого цвета, имеющие долговременную стабильность и хорошие эксплуатационные характеристики, уже разработаны, до сих пор существует настоятельная потребность в надежных излучателях голубого цвета. Известно [9–11], что ряд органических полимеров с фенильными заместителями и фениленовыми группами в основной цепи способны не только флуоресцировать в голубой области видимой части спектра, но и изменять длину волны эмиссии благодаря процессам переноса энергии. При создании голубых светоизлучающих диодов по полимерной технологии наиболее важной проблемой является возможность π-π-взаимодействия полимеров в твердом состоянии, способствующего появлению дополнительной полосы

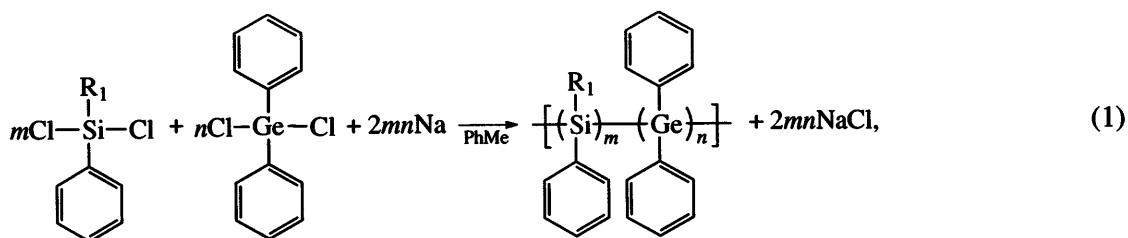
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32553 и 05-03-42749).

E-mail: popova-n@yandex.ru (Попова Нина Александровна).

излучения в длинноволновой области, и падение качества излучения. В ряде работ показано [12–15], что создание новых классов кремнийорганических полимеров с ароматическими группами, так называемых альтернативных полимеров на основе кремния, позволяет добиться флуоресценции голубого цвета относительно высокого качества благодаря участию *d*-орбиталей атомов кремния и понижению уровня LUMO. В настоящей работе синтезированы кремний-, германий-органические сополимеры с фенильными и другими органическими заместителями, имеющими как π -, так и σ -сопряженные связи, и исследована возможность их использования в качестве материалов, излучающих голубой свет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию дехлорирования смесей фенилдихлорсиланов и дифенилдихлоргермана осуществляли в инертной атмосфере в среде толуола с использованием в качестве дехлорирующего агента ультрамелкодисперсной суспензии натрия с размером частиц ~10 мкм. Поскольку исходные соединения, промежуточные продукты синтеза и конечные полимеры неустойчивы на воздухе, синтез и выделение проводили в среде осуженного аргона. Толуол кипятили над бензофеноном с натрием и перегоняли непосредственно перед использованием. После окончания синтеза нерастворимые продукты отделяли на закрытом фильтре Шота в инертной атмосфере, а затем обрабатывали изопропиловым спиртом.



где $R_1 = H, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}$.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 1710), образцы готовили в виде пленок из раствора в

гептане на окошках КBr или в виде таблеток, запрессованных с КBr.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si полимеров измеряли на спектрометре АМ-360 фирмы

Таблица 1. Условия синтеза, элементный состав полимеров и выход керамического остатка при их пиролизе

Полимер, сополимер	Исходные мономеры (моли)	Условия синтеза*		Цвет	Выход полимера, %	Содержание **, %		Температура начала разложения, °C	Выход керамического остатка, % (950°C, N ₂)
		T, °C*	время, ч			Si	Ge		
Полисилан	Ph ₂ SiCl ₂	120	2	Белый	97.4	22.0/18.4	—	400	5.5
Полигерман	Ph ₂ GeCl ₂	125	3	Бежевый	83.6	—	27.8/31.7	380	0.6
Сополимер 3	Ph ₂ SiCl ₂ (4) + Ph ₂ GeCl ₂ (1)	125	2	Коричневый	98.3	17.0/11.7	6.9/7.6	380	12.8
Сополимер 4	Ph ₂ SiCl ₂ (1) + Ph ₂ GeCl ₂ (1)	125	3	Бежевый	92.3	7.8/6.8	19.2/17.7	380	3.7
Сополимер 5	Ph ₂ SiCl ₂ (2) + PhHSiCl ₂ (2) + Ph ₂ GeCl ₂ (1)	110	10	Бежевый	96.5	18.2/14.9	10.5/9.0	300	23.4
Сополимер 6	Ph ₂ SiCl ₂ (2) + PhVinSiCl ₂ (2) + Ph ₂ GeCl ₂ (1)	120	3	Светло-коричневый	98.8	16.3/13.5	7.6/8.7	390	33.6

* Температура реакции лимитируется температурой кипения реакционной массы.

** В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

"Bruker". В качестве растворителя использовали дейтериобензол. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилина.

Количественный анализ содержания кремния и германия выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре марки VRA-30. Содержание германия определяли по способу внешних стандартов с разбавлением.

Спектры поглощения растворов полимеров в ТГФ концентрацией 10^{-3} осново-моль/л записывали на спектрофотометре SP-3100 фирмы "Shimatzu". Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре "Эллимин-ММ" при облучении УФ-светом длиной волны 320–380 нм. Концентрация растворов полимеров в ТГФ составляла 10^{-3} осново-моль/л.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом эксклюзионной хроматографии в ТГФ с использованием УФ-детектора и ПС-калибровки. Термические характеристики образцов полимеров определяли с помощью термоанализатора "Mettler Toledo Star SW" при скорости нагревания 10 град/мин до 1100°C в атмосфере сухого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По реакции Вюрца–Киппинга синтезирован ряд гомо- и сополимеров с фенильными заместителями, основная цепь которых состоит из атомов кремния и германия (табл. 1). С целью получения сополимеров, имеющих функциональные боковые заместители (Н, винил), способные участвовать в реакциях формирования межмолекулярных связей, в реакционную смесь вводили фенилдихлорсилан (сополимер 5) и фенилвинилдихлорсилан (сополимер 6).

Как следует из табл. 1, реакция дехлорирования проходит очень быстро до полного исчезновения металлического натрия, за исключением синтеза сополимера 5, для которого время реакции составило 10 ч. Выход во всех опытах превышал 83%, выделенные полимеры представляли собой однородные порошки от белого до коричневого цвета в зависимости от содержания германия. Согласно данным элементного анализа, соотношение атомов кремния и германия практически идеально совпадало с мольным соотношением моносиланов и моногерманов в ис-

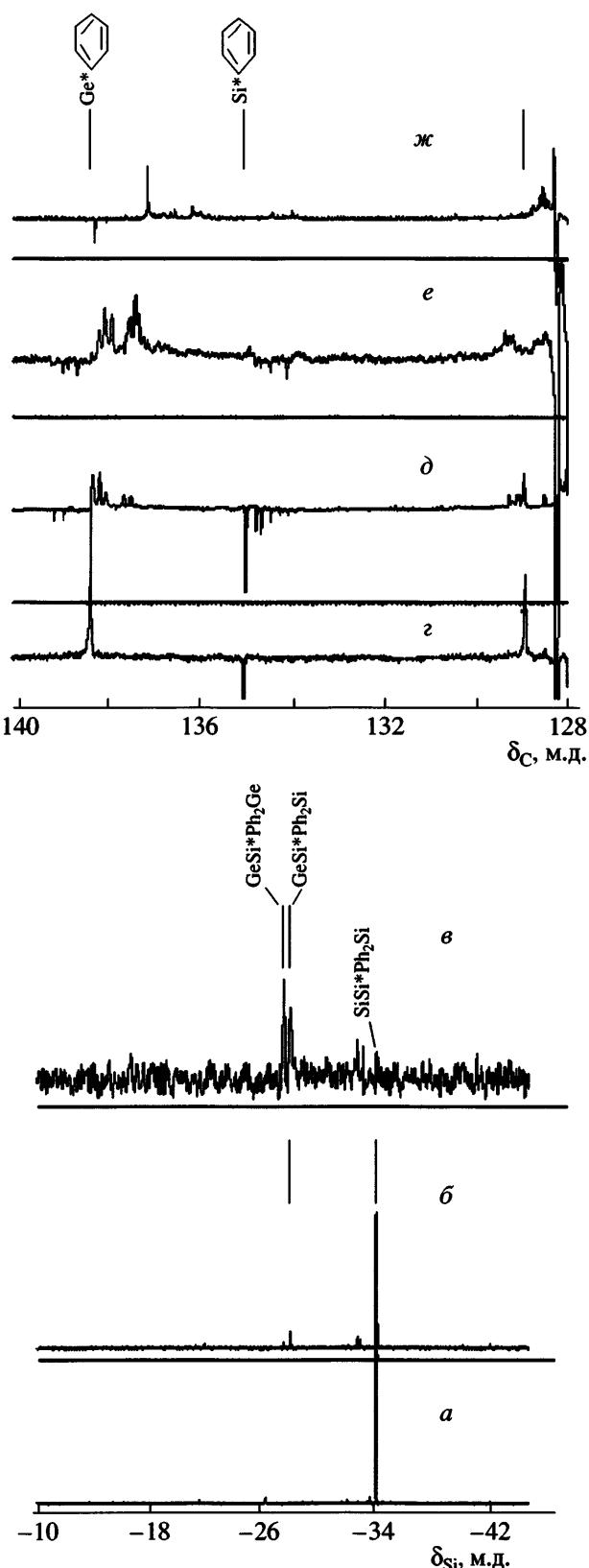


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si (а–в) и ЯМР ^{13}C (г–ж) перфенилированного полисилана (а, г), сополимеров 3 (б, д) и 4 (в, е), а также перфенилированного полигермана (ж).

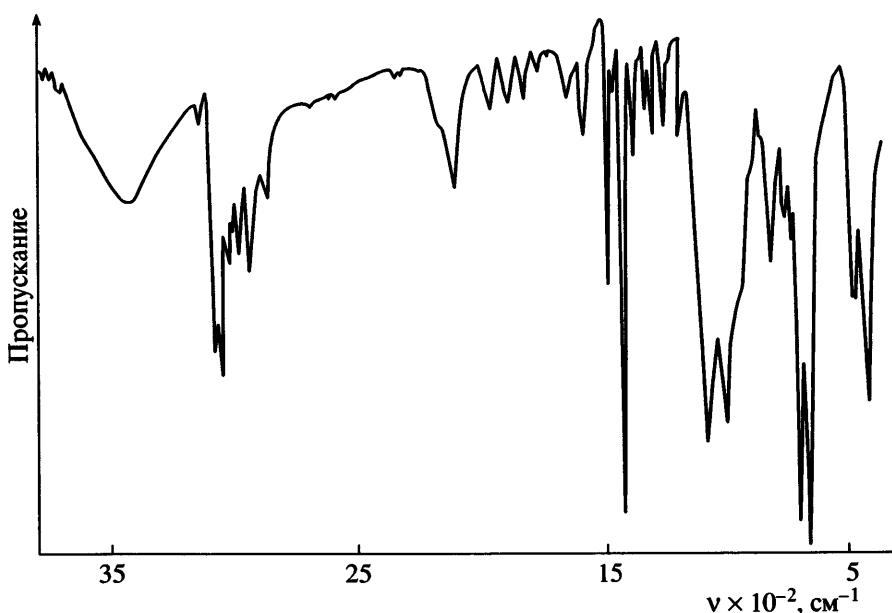


Рис. 2. ИК-спектр сополимера 5.

ходной смеси (полимеры 1 и 2, сополимеры 4 и 5); в сополимерах 3 и 6 содержание кремния было несколько выше расчетного.

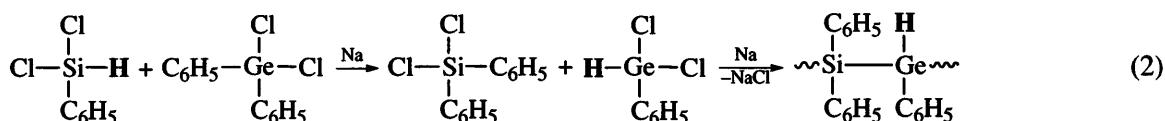
Строение перфенилированных полисилана, полигермана, а также гетерополимеров смешанного строения (сополимеры 3 и 4) подтверждается данными ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si . Так, в спектре ЯМР ^{29}Si чистого полидифенилсилана (рис. 1, спектр *a*) присутствует единственный сигнал -34.9 м.д., соответствующий атомам кремния во фрагменте $\text{SiSi}^*(\text{Ph})_2\text{Si}$. В спектре сополимера 3 (рис. 1, спектр *б*) появляются два новых сигнала в области $\delta_{\text{Si}} = -27.96$ и -28.09 м.д., обусловленные резонансом атомов кремния во фрагментах $\text{GeSi}^*(\text{Ph})_2\text{Si}$ и $\text{GeSi}^*(\text{Ph})_2\text{Ge}$ соответственно. В сополимере 4 полисилановые цепочки, содержащие три и более последовательно соединенных атомов кремния, исчезают полностью (рис. 1, спектр *в*), а основными структурными звенями в полимере являются фрагменты, состоящие из последовательно чередующихся атомов германия и кремния и двух атомов кремния. Полученные результаты находятся в полном соответствии с данными спектров ЯМР ^{13}C (методика АРТ). Наиболее информативные – хим. сдвиги α -атомов углерода фенильных заместителей. По положению таких сигналов можно судить о строении и составе исследуемых полимеров. Как видно из рис. 1 (спектр *г*), в спектре ЯМР ^{13}C чистого полидифе-

нилсилана α -атому углерода фенильной группы при кремнии соответствует сигнал 135 м.д. В этой же области резонируют четвертичные атомы углерода (SiC_{Ph}^*) сополимера 3 (рис. 1, спектр *д*). Кроме того, в области 139 м.д. появляются сигналы фенильных заместителей при атомах германия. В сополимере 4 (табл. 1, рис. 1, спектр *е*) присутствуют близкие по величинам интегральные интенсивности сигналов α -атомов углерода фенильных групп, связанных с атомами как кремния, так и германия, что служит дополнительным подтверждением однородности строения этого сополимера. Следует отметить, что в полидифенилгермане (рис. 1, спектр *ж*) наблюдается только один сигнал при 138.3 м.д., обусловленный резонансом α -атомов углерода фенильных заместителей в группах $\text{Ge}-\text{Ph}_2$. Узкая форма сигналов указывает на небольшой размер молекул этих гомополимеров, а поскольку в спектрах полидифенилсилана и полифенилгермана мы не наблюдали сигналов концевых аллоксигрупп, образующихся при обработке реакционной массы изопропиловым спиртом, наиболее вероятно, что выделенные соединения представляют собой циклические пятичленные продукты ($\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ и $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$).

В ИК-спектре сополимера 5, полученного с использованием гидридзамещенного мономера (рис. 2), помимо полос, характерных для фрагментов $\equiv\text{Si}-\text{Ph}$ и $\equiv\text{Ge}-\text{Ph}$ (табл. 2), наблюдаются

полосы, соответствующие валентным колебаниям групп $\nu_{\text{Ge-H}}$ (2100 см^{-1}) и $\nu_{\text{Si-H}}$ (2150 см^{-1}). Интенсивность полосы 2150 см^{-1} значительно меньше, и она проявляется в спектре в виде плача с частотой 2100 см^{-1} . Очевидно, что в ходе

реакции дехлорирования смеси хлорсиланов и дифенилдихлоргермана протекает побочная реакция радикального обмена гидридных и фенильных заместителей между мономерами по схеме



Аналогичная реакция обмена между моносиланами и моногерманами наблюдалась и ранее для фенилпроизводных силанов и германов [16]. Возможно, что обменные процессы между заместителями атомов Si и Ge соседних макромолекул протекают и на более поздних стадиях поликонденсации.

Введение в реакционную массу винилфенилдихлорсилана с целью получения реакционноспособного фенилированного полигерманосилана не привело к желаемому результату, поскольку в присутствии суспензии натрия происходило преждевременное раскрытие ненасыщенных связей винильных заместителей, и в результате с хорошим выходом был выделен разветвленный полимер смешанного полигерманокарбосиланового строения, представляющий интерес как флуоресцирующий полимер и прекурсор для мультикомпонентной керамики.

Структурные особенности серии синтезированных фенилгерманосиланов хорошо согласуются с результатами исследований молекулярно-массового состава (табл. 3) и термогравиметрических характеристик (рис. 3). У полифенилсилана, полифенилгермана и сополимеров 3 и 4 распределение узкое с индексом полидисперсности не выше 1.5 (табл. 3). Соответственно, эти линейные полимеры после пиролиза до 950°C в инертной атмосфере дают незначительный выход керамического остатка, хотя все они термически стабильны до 380 – 400°C , а требование к термостойкости полимеров ($>200^\circ\text{C}$) является существенным при производстве флуоресцирующих полимерных покрытий. У разветвленного сополимера 5, модифицированного гидридными группами, форма кривой ГПХ более широкая, соответственно наблюдается более высокий выход

неорганического остатка после пиролиза (рис. 3). Для сильно разветвленного полигерманокарбосилана (сополимер 6) также характерна широкая форма кривой ГПХ с высокой долей высокомолекулярного остатка.

Таблица 2. Основные полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах полимеров

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Отнесение
1083	$\delta_{\text{Ge-C}_6\text{H}_5}$
1120	$\delta_{\text{Si-C}_6\text{H}_5}$
1120 (расщепленная)	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si-C}_6\text{H}_5}$
1244	$\delta_{\text{Ge-C(C}_6\text{H}_5)}$
1250–1330	$\delta_{\text{C-H(C}_6\text{H}_5)}$
1480–1590	$\delta_{\text{C-C(C}_6\text{H}_5)}$
3015–3080	$\nu_{\text{C-H(C}_6\text{H}_5)}$
1430, 1480, 1580	$\delta_{\text{C-C(C}_6\text{H}_5)}$
3047, 3065, 3134	$\nu_{\text{C-H(C}_6\text{H}_5)}$
1092	$\delta_{\text{Si-C}_6\text{H}_5}, \delta_{\text{Ge-C}_6\text{H}_5}$
1427, 1484	$\delta_{\text{C-C(C}_6\text{H}_5)}$
3016, 3047, 3068	$\nu_{\text{C-H(C}_6\text{H}_5)}$
998	$\delta_{\text{Ge-C}_6\text{H}_5}$
1024	$\delta_{\text{Si-C}_6\text{H}_5}$
1428, 1482, 1566	$\delta_{\text{C-C(C}_6\text{H}_5)}$
3026, 3061, 3082	$\nu_{\text{C-H(C}_6\text{H}_5)}$

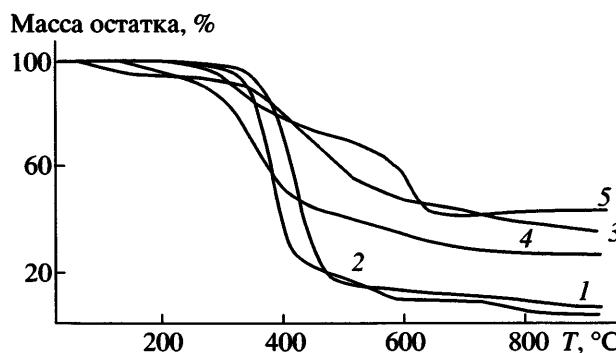


Рис. 3. Кривые ТГА полифенилсилана (1), полифенилгермана (2), сополимера 6 (3), сополимера 5 (4) при нагревании в атмосфере азота и сополимера 5 на воздухе (5).

кулярной составляющей (табл. 3, сополимер 6), при этом кривая уменьшения массы более пологая, а выход твердого остатка пиролиза достигает 40%. Испытания гидридзамещенного сополимера 5 в окислительной среде показали, что выход неорганического остатка повышается на 20% по сравнению с выходом в инертной атмосфере. Это указывает на способность сополимера 5 отверждаться в окислительных средах за счет формирования гермоксановых мостиков и формировать сшитые полимеры с повышенной термической стабильностью.

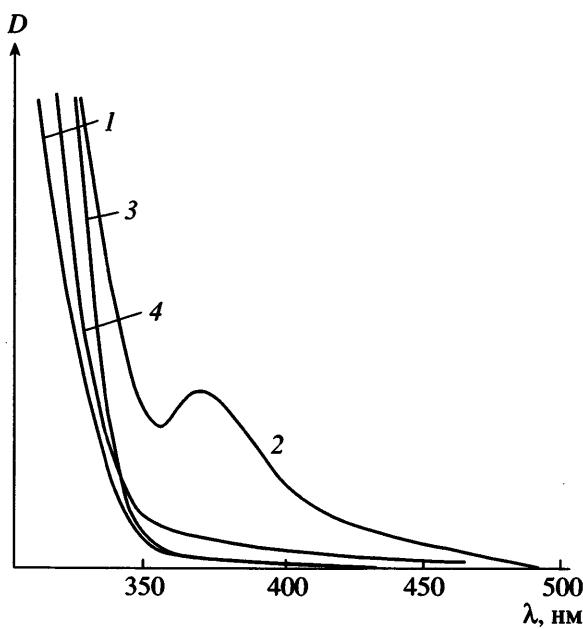


Рис. 4. Спектры поглощения полифенилсилана (1), сополимера 4 (2), сополимера 5 (3) и сополимера 6 (4).

При исследовании синтезированных полимеров методом УФ-спектроскопии (рис. 4) обнаружено, что все сополимеры, кроме сополимера 4, поглощают в ультрафиолетовой части света и имеют полосы с максимумами в области 300–325 нм, в то время как в УФ-спектре сополимера 4 появляется вторая хорошо разрешенная полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}} \sim 375$ нм.

Под действием фотооблучения с $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм гидрид- и винилмодифицированные сополимеры 5 и 6 флуоресцируют в области 400–480 нм, соответствующей голубой части спектра (рис. 5а). Аналогичное светло-голубое свечение мы на-

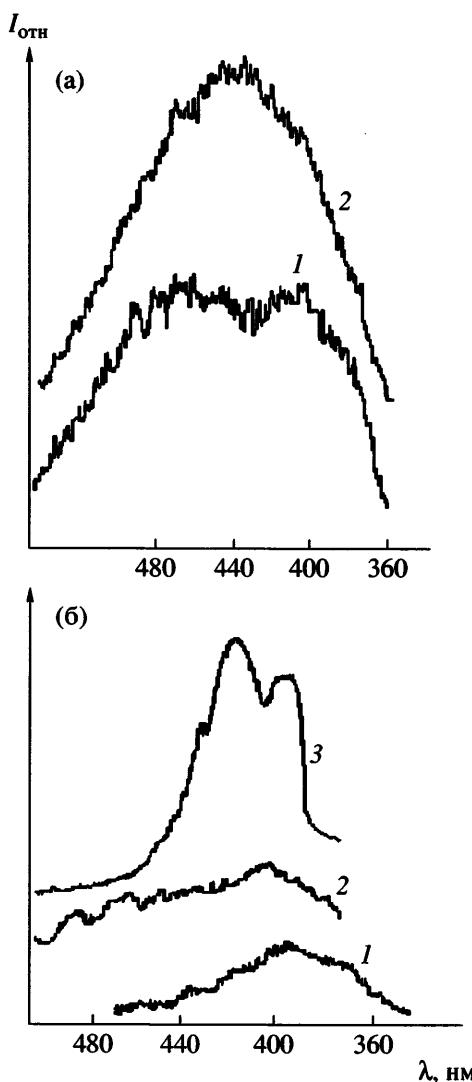


Рис. 5. Спектры флуоресценции: а – сополимеры 5 (1) и 6 (2); $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм; б – полифенилгерман (1), сополимеры 3 (2) и 4 (3); $\lambda_{\text{возб}} = 320$ (1), 330 (2) и 380 нм (3).

Таблица 3. Молекулярно-массовые и флуоресцентные свойства полимеров

Полимер, сополимер	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	$\lambda, \text{ нм}$		Цвет излучения
					возбуждения	флуоресценции	
Полисилан	370	570	1200	1.54	—	—	—
Полигерман	380	560	850	1.47	320	400	Голубой
Сополимер 3	360	520	770	1.44	330	400	»
Сополимер 4	320	450	670	1.41	380	390; 410	Сине-фиолетовый
Сополимер 5	410	650	1100	1.58	330	400–480	Бледно-голубой
Сополимер 6	680	4200	44600	6.18	330	440	»

блюдали для перфенилированного полигермана и сополимера 3 (рис. 5б), подвергнутых воздействию УФ-облучения с $\lambda_{\text{возб}} = 320$ и 330 нм. Спектры флуоресценции этих полимеров имеют широкие полосы с $\lambda_{\text{макс}} \sim 400$ нм. При УФ-облучении ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) сополимера 4 мы наблюдали очень интенсивное свечение сине-фиолетового цвета, а его спектр (рис. 5б) в отличие от спектров других полимеров имеет два характеристических максимума флуоресценции с $\lambda = 390$ и 410 нм, что указывает на возможность существования двух несопряженных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K. // Nature (London). 1990. V. 347. № 6293. P. 539.
2. Gystafsson G., Cao Y., Treacy G.M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A. // Nature (London). 1992. V. 357. № 6378. P. 477.
3. Berggren M., Inganäs O., Gustafsson G., Rasmussen J. // Nature (London). 1994. V. 372. № 6505. P. 444.
4. Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1998. V. 37. № 4. P. 402.
5. Zhang C., Seggern H., Kraabel B., Schmidt H.W., Heeger A. // Synth. Met. 1994. V. 62. № 1. P. 35.
6. Fisher T.A., Lidzey D.G., Pate M.A., Weaver M.S., Whitaker D.M. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 10. P. 1355.
7. Chang S.C., Bharathan J., Yang Y., Helgeson R., Wudl F., Ramey M.B. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 18. P. 2561.
8. Lupton J.M., Samuel I.D.W., Beavington R., Burn P.L., Bassler H. // Adv. Mater. 2001. № 4. P. 258.
9. Scin S.H., Oh D.J., Kim H.K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 349. № 5. P. 423.
10. Setayesh S., Marsitzky D., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 2016.
11. Setayesh S., Grimsdale A.C., Weil T., Enkelmann V. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 5. P. 946.
12. Yang Z., Sokolik I., Karasz F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1188.
13. Kim H.K., Ryu M.-K., Kim K.D., Lee S.-M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1114.
14. Jung S.H., Kim H.K., Kim S.H., Jeoung S.C. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 25. P. 9277.
15. Yoshino Y., Nichihara Y., Ootake R., Fujii A., Ozaki M., Yoshino K., Kim H.K., Baek N.S., Choi S.K. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 12. P. 6061.
16. Лахтин В.Г., Куракаева Н.А., Мидько А.А., Пятова Ю.И., Чернышев Е.А. М., 2003. 14 с. Деп. в ВИНИТИ 17.10.03, № 1850.

Synthesis of Poly(phenylgermanosilanes) and Poly(phenylgermanocarbosilanes)

**N. A. Popova^a, N. N. Molotkova^b, M. G. Kuznetsova^a, A. A. Savitskii^a,
V. I. Zhun^a, O. L. Lependina^c, and B. M. Uzhinov^d**

^a *Federal State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia*

^b *Petrov Plastics Institute, Perovskii proezd 35, Moscow, 111024 Russia*

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

^d *Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: popova-n@yandex.ru

Abstract—Phenyl-substituted poly(germanosilanes) and poly(germanocarbosilanes) have been synthesized through the Wurtz–Kipping reaction via dechlorination of mixtures of dichlorophenylsilanes ($\text{PhSi}(\text{R})\text{Cl}_2$, where $\text{R} = \text{H}$, Ph, or vinyl) with diphenyldichlorogerma in the presence of an ultradisperse sodium suspension. The polymers thus synthesized have been investigated by X-ray fluorescence analysis; FTIR and UV spectroscopy and ^1H , ^{13}C , and ^{29}Si NMR spectroscopy. The peak maxima in the UV spectra of the polymers dissolved in THF are in the wavelength range of 300–375 nm. Under the effect of UV irradiation with a wavelength of 320–380 nm, photoluminescence emission peaking in the range of 380–470 nm is observed. Size exclusion chromatography indicates that all the (co)polymers under examination are characterized by a narrow GPC curve and their polydispersity indices are no larger than 1.5. According to dynamic TGA data, the weight loss of the polymers reaches 80% even at 500°C. Owing to formation of branched structures in vinyl-substituted copolymers, the GPC curves widen (the polydispersity index is ~6), while the yield of an inorganic residue at 900°C amounts to 40%.