

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 9, с. 1725–1731

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНОВ С ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2007 г. В. В. Зуев

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

Поступила в редакцию 30.10.2006 г.

Принята в печать 03.05.2007 г.

Взаимодействием полианилина в форме эмирадинового основания с соответствующими натриевыми солями ароматических производных винилкетонов с количественным выходом синтезированы полианилины, содержащие в качестве заместителей бифенил, терфенил, антрацен, карбазол и 4-н-гексилбензол. Полимеры охарактеризованы с помощью термогравиметрии, спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . Изучены эмиссионные характеристики полимеров в растворе N-метил-2-пирролидона.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы органические электролюминесцентные материалы привлекают повышенный интерес как с научной, так и с практической точек зрения как основа полноцветных плоских дисплеев и светодиодов [1]. Химия и химические принципы играют решающую роль при создании электролюминесцентных приборов. Эти приборы строятся по следующему принципу: моно- или мультислойная органическая пленка помещается между электродами, одним из которых служит прозрачная пластина из индиево-оловянного оксида, а в качестве другого используется стеклянная пластина с напыленным металлом, обладающим низкой рабочей функцией (кальций, магний). Работа электролюминесцентного устройства включает инжекцию в органический слой дырок и электронов из оксидного индиево-оловянного и металлического электродов соответственно, транспорт введенных зарядов в органическом слое, рекомбинацию дырок и электронов в эмиссионном слое с генерацией электронно-возбужденного состояния молекул, с последующим лю-

минесцентным излучением света. Для высокоэффективной работы подобных устройств необходимо обеспечить соблюдение баланса зарядов. В принципе, мультислойные устройства позволяют лучше обеспечить решение этой проблемы, чем однослойные на основе только эмиссионного материала. Это связано с тем, что соответствующий подбор проводящего и эмиссионного материалов позволяет снизить энергетический барьер для введения зарядов с электродов в органическую рабочую зону. Кроме того, проводящий слой препятствует удалению зарядов из рабочей зоны. Поэтому для создания высокоэффективных электролюминесцентных устройств нужны не только эмиссионные, но и проводящие полимеры. Материалы для таких устройств должны, в частности, обладать [2] потенциалом ионизации и сродством к электрону, обеспечивающим высокую эффективность инжекции зарядов через границу электрод–органический слой; способностью к формированию бездефектных пленок; морфологической, термической и электрохимической стабильностью, а также высокой эмиссионной способностью. Считается общепринятым, что эффективность работы подобных

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

Таблица 1. Свойства натриевых солей аминовинилкетонов I

Натриевая соль	Выход, %	Эмпирическая формула	ММ	Элементный анализ			ИК-спектр, см ⁻¹ (в KBr)	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д. (в D ₂ O)
				C	H	N		
1а	80	C ₁₅ H ₁₉ ONa	238.18	75.64/75.10	7.98/7.30	—	2958, 2927, 2855, 1684, 1622, 1606, 1569, 1556, 1513, 1492, 1448, 1396, 1266, 1182, 1119	0.92, 1.01, 1.36, 1.75, 2.62, 7.53–7.76, 7.80
1б	81	C ₁₆ H ₁₁ ONa	242.26	79.33/78.60	4.58/4.05	—	2963, 2831, 1680, 1602, 1454, 1360, 1270	7.53, 7.62, 8.05, 8.55
1в	80	C ₁₅ H ₁₁ ONa	230.25	78.24/77.70	4.81/4.30	—	2963, 2831, 1680, 1602, 1454, 1360, 1266	7.65–7.67, 7.84–8.06, 8.51–8.73
1д	83	C ₂₁ H ₁₅ ONa	306.24	82.36/82.10	4.90/4.70	—	2963, 2831, 1680, 1601, 1508, 1410, 1311, 1274	7.62, 7.80–7.90, 8.05–8.50
1е	75	C ₁₅ H ₁₀ ONa	243.17	74.09/73.90	4.12/4.00	5.76/5.60	2963, 2831, 1680, 1617, 1601, 1532, 1470, 1270	7.53, 7.62, 8.34

Примечание. Здесь и в табл. 2 в числителе вычислено, в знаменателе – найдено.

устройств ограничивается условиями инжекции зарядов [3]. Поэтому основные усилия в настоящее время сосредоточены на создании материалов путем соответствующей вариации их структуры с максимальными проводящими и транспортными свойствами. Особенностью органических материалов является удовлетворительная дырочная проводимость и низкая электронная.

Полианилин является проводящим полимером, и его проводящее состояние создается простым протонированием иминного атома азота в структуре эмеральдинового основания (при дипирировании HCl проводимость достигает 200 Ом⁻¹ см⁻¹ [4]). Полианилин используют в электролюминесцентных устройствах для модификации поверхности электродов [5]. Комбинация в одном полимере свойств полианилина как проводящего полимера и люминесцентных функциональных групп позволит устранить многие проблемы создания электролюминесцентных устройств, например исключить границы межфазного раздела в органической части. С точки зрения химии эту проблему можно решить присоединением боковых люминесцентных групп на сопряженную основную цепь полианилина. Аминогруппы полианилина являются реакционноспособными и могут быть использованы для химической модификации. Требование к такого рода процессам – высокий выход (оптимально качественный) при мягких условиях за сравнительно короткое время. Пред-

ставляется, что для включения люминесцентных групп в полианилин больше всего подходит реакция аминов с натриевыми солями ароматических производных винилкетонов [6]. Цель настоящей работы – синтез полианилинов, содержащих в качестве боковых групп различные ароматические фрагменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все растворители, реагенты, 9-ацетилантрацен и 4-н-гексилацетофенон (“Реахим”) перегоняли или перекристаллизовывали и сушили перед использованием. 4-Ацетилбифенил и 4-ацетилтерфенил [7], а также N-ацетилкарбазол [8] синтезировали по описанным методикам. Полианилин получали химическим окислением анилина в водном растворе с использованием (NH₄)₂S₂O₈ как инициатора по методу [9]. Продукт находился в солевой форме эмеральдинового основания и обладал приведенной вязкостью 1.05 дL/g (0.1 м. % полимера в концентрированной серной кислоте при 25°C). Солевую форму переводили в основание перемешиванием в водном 0.3%-ном растворе NH₄OH в течение 24 ч. Элементный анализ подтверждает полную конверсию; содержание хлора в полимере менее 0.3%.

Таблица 2. Свойства замещенных полианилинов 2

Поли- мер	Эмпири- ческая формула	ММ	Элементный анализ			ИК-спектр, см ⁻¹ (в KBr)	$T_{\text{макс.}}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\lambda_{\text{возб.}}$, нм
			C	H	N					
Поли- анилин	C ₂₄ H ₁₈ N ₄	362.41	79.54/78.95	5.01/4.92	15.45/15.25	3380, 2927, 2855, 1587, 1510, 1380, 1315, 1240, 1160, 1010, 910, 840	298	735	394	275
2а	C ₄₈ H ₅₀ N ₄	673.79	85.57/85.10	7.48/7.30	8.31/8.00	2930, 2850, 1685, 1607, 1570, 1550, 1513, 1300, 1260, 1180, 1110	281	790	400	280
2б	C ₅₂ H ₃₄ N ₄	714.84	87.37/87.60	4.79/4.55	7.83/7.60	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270	296	790	480	320
2в	C ₄₈ H ₃₄ N ₄	666.80	86.46/87.10	5.14/5.30	9.00/9.15	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270, 1454, 1360, 1266	305	790	480	320
2г	C ₆₀ H ₄₂ N ₄	818.97	88.00/88.70	5.17/4.90	6.84/6.98	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270	313	790	500	345
2д	C ₄₈ H ₃₂ N ₄	692.78	83.22/83.90	4.66/4.11	12.12/12.60	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270	290	790	520	360

Примечание. $T_{\text{макс.}}$ – температура максимума на кривой ДТА; $T_{50\%}$ – температура 50%-ной потери массы. $\lambda_{\text{возб.}}$ и $\lambda_{\text{макс.}}$ – длина волны возбуждения и максимума флуоресценции соответственно.

Синтез натриевых солей ароматических производных винилкетонов (1)

Натриевая соль винилкето-(4-*n*-гексил)фенила (1а). К взвеси 15.5 г (0.67 моля) натриевой проволоки в 500 мл абсолютного диэтилового эфира при интенсивном перемешивании медленно при капывали смесь 52 г (0.7 моля) этилформиата и 143 г (0.7 моля) 4-*n*-гексилацетофенона. После окончания при капывания взвесь перемешивали еще 2 ч, после чего выпавшую соль 1а в виде желтого осадка отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили. Выход 190 г (80%). Прочие натриевые соли синтезировали аналогичным способом. Их свойства приведены в табл. 1.

Синтез полианилинов с боковыми ароматическими группами (2)

0.1 моля соответствующей натриевой соли 1 растворяли в 300 мл воды и к этому раствору добавляли порошок полианилина в форме эмERALDINA (0.05 моля). Смесь перемешивали сутки, после чего полимер отфильтровали, дважды промывали горячей водой и сушили. Свойства синтезированных полимеров 2 приведены в табл. 2.

Характеризация полимеров

Спектры ЯМР ¹H снимали на спектрометре “Bruker MSL 400”, ИК-спектры – на приборе “Bruker IFS 88”, УФ-спектры – на спектрофотометре “Specord M-40”, фотолюминесценцию образцов изучали на приборе PTI (Канада). Термогравиметрические измерения выполняли на приборе “Паулик–Паулик–Эрдей” (Венгрия); для этого образец массой 50 мг нагревали при скорости 10 К/мин до 800°C на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ацетильная группа является одним из наиболее распространенных синтонов в органической химии. При этом она может быть легко введена в разнообразные ароматические и гетероароматические соединения. Превращение ацетильных производных в соответствующие натриевые соли винилкетонов [10] в результате взаимодействия с натрием и этилформиатом протекает легко и с высоким выходом (табл. 1).

Реакция натриевых солей ароматических производных винилкетонов 1 с ароматическими аминами хорошо известна и происходит с выходом,

близким к количественному [6]. Эта реакция применялась для синтеза различных жидкокристаллических соединений [11].

Реакция образования полианилинов с боковыми ароматическими группами представлена ниже.

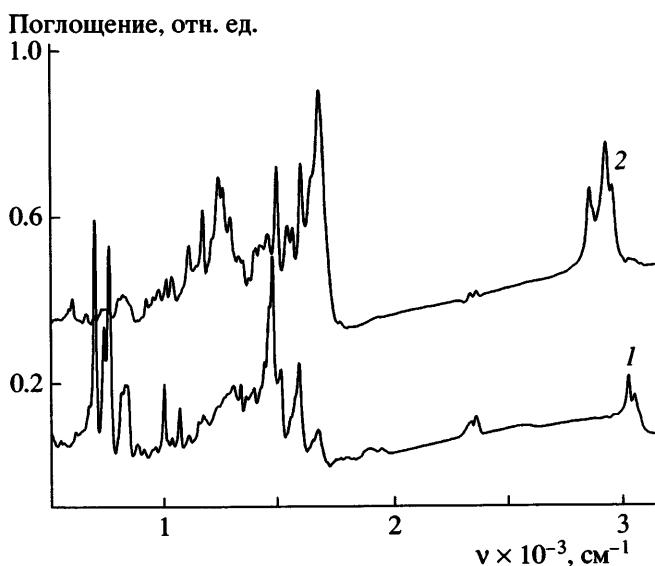
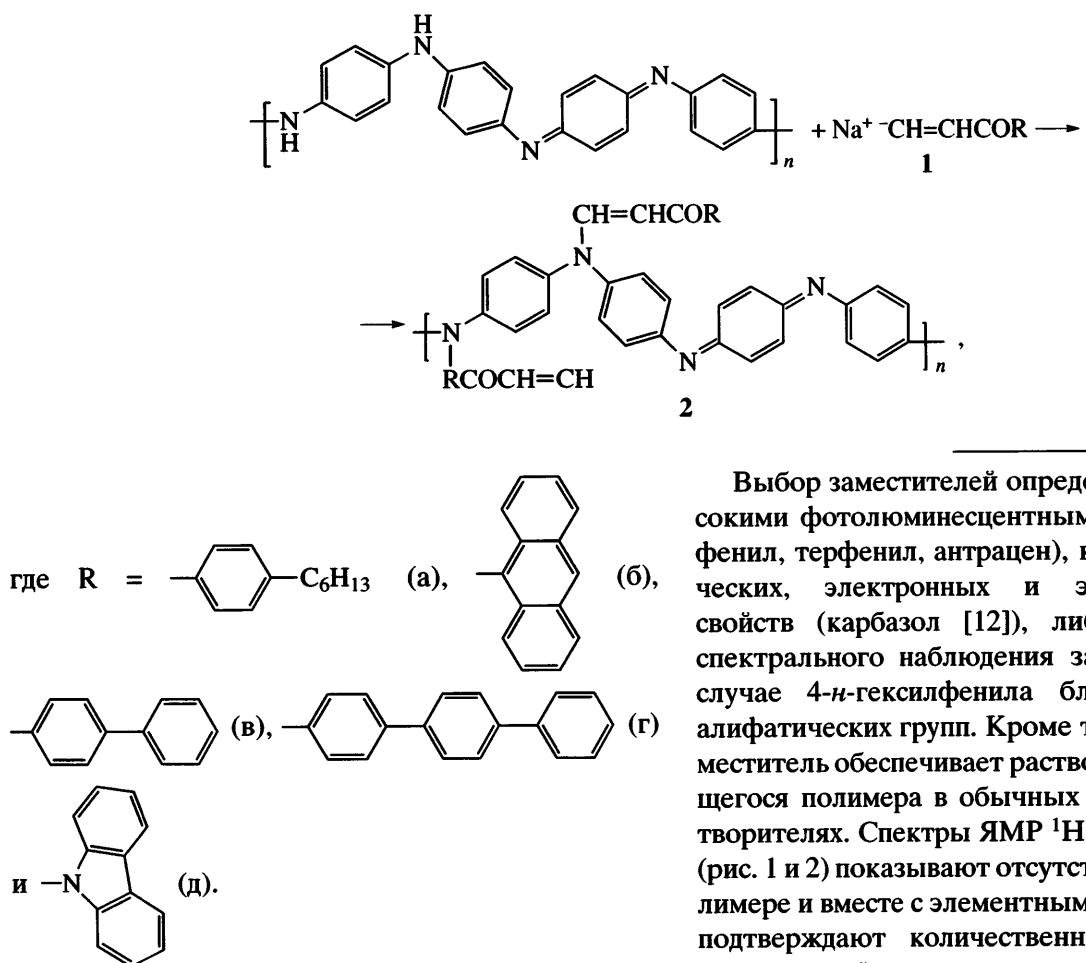


Рис. 1. ИК-спектры исходного полианилина (1) и полимера 2а (2).

Выбор заместителей определялся либо их высокими фотолюминесцентными свойствами (бифенил, терфенил, антрацен), комбинацией оптических, электронных и электрохимических свойств (карбазол [12]), либо возможностью спектрального наблюдения за реакцией, как в случае 4-*n*-гексилфенила благодаря наличию алифатических групп. Кроме того, последний заместитель обеспечивает растворимость получающегося полимера в обычных органических растворителях. Спектры ЯМР ^1H и ИК полимера 2а (рис. 1 и 2) показывают отсутствие дефектов в полимере и вместе с элементным анализом (табл. 2) подтверждают количественное присоединение заместителей по аминогруппе. Спектры ЯМР ^1H других полимеров 2 носят сложный характер из-за перекрывания сигналов в ароматической области. Схожая ситуация наблюдается и в УФ-спектрах, так как полосы поглощения заместителей перекрываются с поглощением основной цепи полимера. Тем не менее комбинация указанных спектров с элементным анализом (табл. 2), ИК-спектрами и сравнение с результатами для полимера 2а позволяют надежно подтвердить структуру полимеров 2.

Полианилин в форме эмеральдинового основания трудно растворим [13], что связано с образованием межцепных водородных связей, которые образуются между аминогруппами, выступающими в качестве донора, и иминогруппами соседней цепи, действующими как акцепторы. Это приводит к тому, что эмеральдиновое осно-

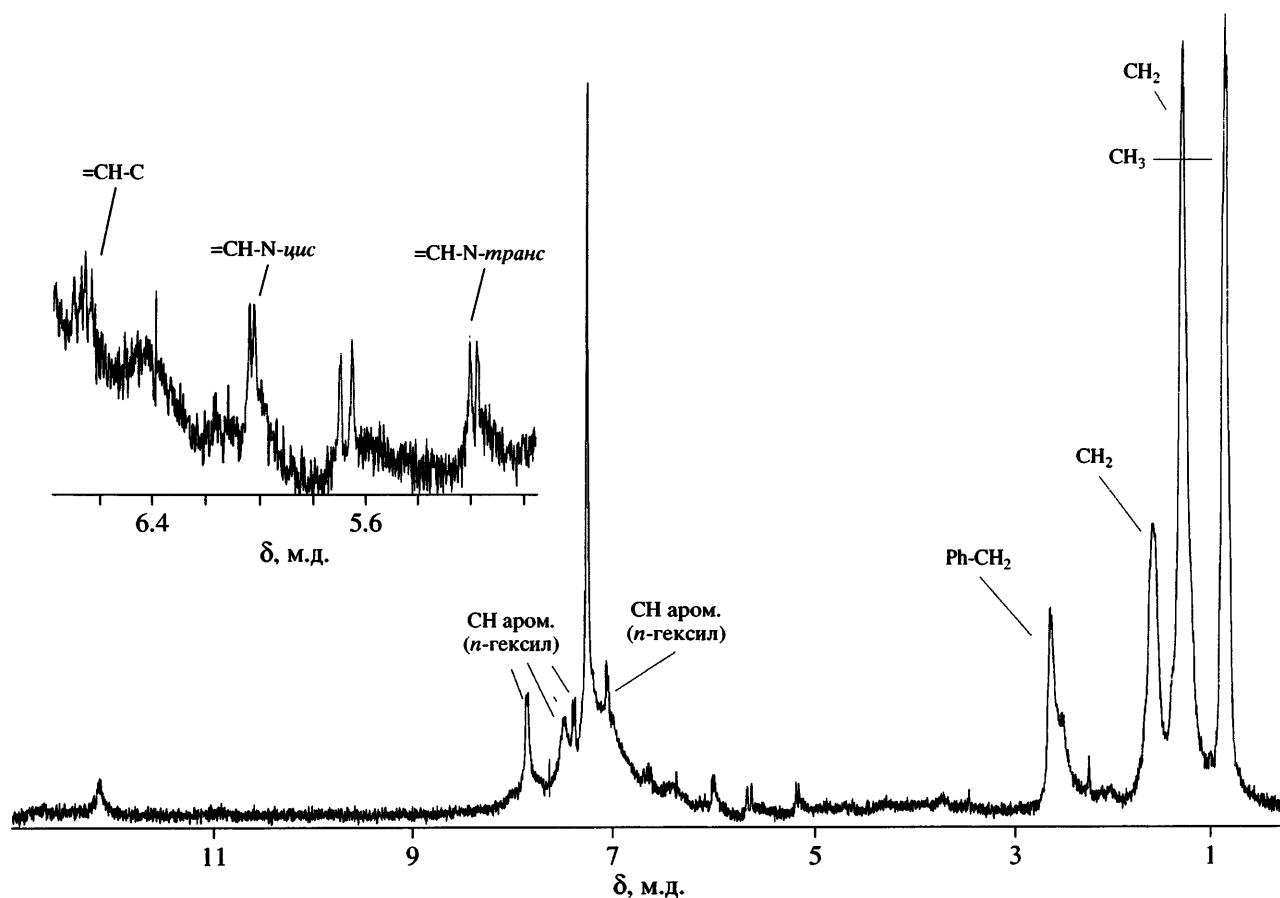


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H полимера 2а в растворе хлороформа-д.

вание растворяется только в таких растворителях, которые могут заместить существующие межцепные водородные связи на вновь образуемые связи полимер–растворитель. Такими растворителями являются N-метил-2-пирролидон, ДМАА, гексаметилфосфорамид. Полимеры 2 также хорошо растворимы в указанных растворителях, а полимер 2а кроме того и в хлорированных, таких как хлороформ, дихлорэтан.

Растворы эмеральдинового основания в однокомпонентных растворителях неустойчивы и склонны к образованию геля [13]. Напротив, растворы полимеров 2 даже при высоких концентрациях устойчивы (при выдерживании до полугода). Это является следствием того, что замещение водорода у аминогрупп препятствует формированию межцепных водородных связей и является еще одним подтверждением высокой степени замещения в полимерах 2.

Термическое поведение полимеров 2 было исследовано методом ТГА, результаты суммированы в табл. 2. Известно, что полианилин обладает хорошей термостабильностью до 300°C [13]. Из кривых ТГА (обычной и дифференциальной) следует, что основной процесс термодеструкции одинаков в случае полианилина и полимеров 2, хотя для последних он смещается в сторону меньших температур на 15–20°C (табл. 2). В то же время температура 50%-ной потери массы для всех полимеров 2, включая и 2а с алифатическими заместителями, возрастает на 50–70°C. Таким образом, введение заместителей в бензоидную часть полианилина не изменяет механизма термодеструкции, а заместители прочно удерживаются в структуре полимера.

В УФ-спектре раствора эмеральдинового основания в N-метил-2-пирролидоне присутствуют две полосы: первая (при 320 нм) обычно связыва-

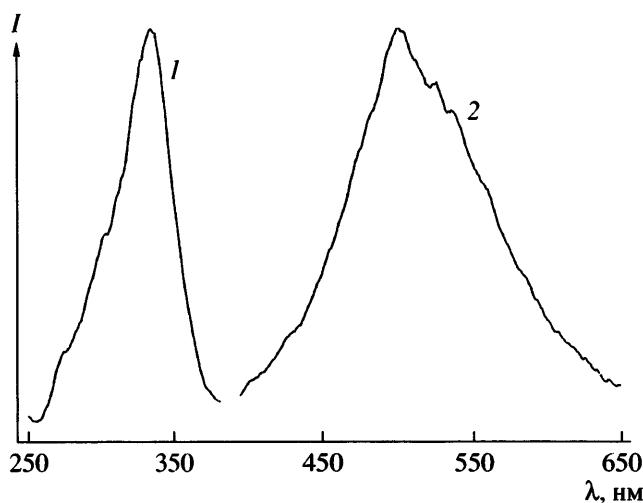


Рис. 3. Спектры возбуждения (1) и фотолюминесценции (2) полимера 2г в растворе N-метил-2-пирролидона.

ется с $\pi-\pi^*$ -переходом в бензоидных фрагментах тетрамерного повторяющегося звена полианилина и вторая (при 630 нм), приписываемая экситонному типу электронного перехода между верхней занятой орбиталью бензоидного кольца и нижней свободной орбиталью хиноидного [14]. Фотолюминесцентный спектр полианилина имеет $\lambda_{\text{макс}} = 394$ нм (при возбуждении $\lambda = 275$ нм). При возбуждении светом с длиной волны более 500 нм свечения не наблюдается. Показано, что свет излучается от субъединиц в восстановленной форме (бензоидные кольца), тогда как хиноидные фрагменты не участвуют в этом процессе [15]. Спектры возбуждения и фотолюминесценции полимера 2г в растворе N-метил-2-пирролидона показаны на рис. 3. Положение максимума означает, что эмиссия, вероятно, связана с фрагментами терфенила. В то же время следует отметить, что так как люминесценция незамещенного терфенила в растворе имеет максимум при 345 нм [16], наблюдаемая люминесценция полимера 2г свидетельствует либо о наличии сопряжения между фрагментами терфенила и полимерной основы, либо каком-то ином механизме переноса энергии от заместителя на полимерную основу. У других полимеров 2 сходные эмиссионные характеристики (табл. 2). Растворы полимеров 2 при возбуждении люминесцируют зеленым светом.

Разработанный метод введения в полианилин различных заместителей позволяет использовать его как платформу для многообразных химических превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulkarni A.P., Tonzola C.J., Babel A., Jenekhe S.A. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 21. P. 4556.
2. Shirota Y. // J. Mater.Chem. 2000. V. 10. № 1. P. 1.
3. Veinot J.G.C., Marks T.J. // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 3. P. 632.
4. Negi Y.S., Adhyapak P.V. // J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 2002. V. 42. № 1. P. 35.
5. Appleyard S.F.J., Day S.R., Pickford R.D., Willis M.R. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 1. P. 169.
6. Фрейманис Я.Ф. Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енаминотионов. Рига: Зинатне, 1974.
7. Byron J.D., Gray G.W., Wilson R.C. // J. Chem. Soc. C. 1966. № 4. P. 840.
8. Meitzner E. // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. № 16. P. 2347.
9. CaoY., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. № 14. P. 2305.
10. Benary E. // Ber. 1924. B. 57. № 3. S. 828.
11. Zuev V.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 304. P. 25.
12. Morin J.-F., Leclerc M., Ades D., Siove A. // Macromol. Rapid Commun. 2005. V. 26. № 10. P. 761.
13. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. № 1. P. 277.
14. Pron A., Rannou P. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 1. P. 135.
15. Chen S.-A., Chuang K.-R., Chao K.-I., Lee T.-S. // Synth. Met. 1996. V. 82. № 3. P. 207.
16. Berlman I.A. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. New York: Acad. Press, 1965. P. 138.

Synthesis of Polyanilines with Polyaromatic Substituents**V. V. Zuev**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: zuev@hq.macro.ru*

Abstract—Polyanilines containing diphenyl, terphenyl, anthracene, carbazole, and 4-*n*-hexylbenzene have been prepared through the interaction of polyanilines in the form of the emeraldine base with corresponding sodium salts of aromatic derivatives of vinyl ketones. The polymers have been characterized by thermogravimetry, IR spectroscopy, and ¹H NMR measurements. The emission characteristics of the polymers in N-methyl-2-pyrrolidone solution have been studied.