

УДК 541.64:535.5

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФЕНИЛАМИН- И ОКСАДИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2011 г. Г. И. Носова*, А. В. Якиманский*, Н. А. Соловская*, Е. В. Жукова*, Р. Ю. Смыслов*, А. Р. Тамеев**, Е. Л. Александрова***, Т. В. Магдесиева****

*Учреждение Российской академии наук

Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 31

***Учреждение Российской академии наук

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 03.12.2009 г.

Принята в печать 22.04.2010 г.

На основе 4,4'-диаминотрифениламина и оксадиазолсодержащих диаминов синтезированы растворимые ароматические полиимиды и сополиимиды. Полиэфироксадиазолы получены исходя из дихлорангидридов и оксадиазолсодержащих дигидразидов кислот. Исследованы оптические, электрохимические и термические свойства полимеров. Показано, что оксадиазолсодержащие полиимиды и полиэфироксадиазолы способны к транспорту электронов, а трифениламинсодержащие полиимиды и сополиимиды — к транспорту дырок и электронов.

ВВЕДЕНИЕ

Фотопроводящие полимеры активно используются в информационных технологиях, так как они являются перспективными материалами для микроэлектроники и фотоники. Термостойкие трифениламинсодержащие полиимиды (ТПИ) обладают высоким уровнем светочувствительности и, благодаря своим дырочно-проводящим свойствам, находят применение в качестве транспортных слоев, например в светодиодных устройствах [1–3]. Энергия высшей занятой молекулярной орбитали ТПИ близка к работе выхода электронов слоя, состоящего из оксидов индия и олова (ИТО), который используют как анод в светодиодных устройствах, что позволяет эффективно инжектировать дырки из анода в полимерный слой.

Введение в основную или боковую полимерные цепи электронодонорных фрагментов (карбазола, трифениламина) усиливает дырочную проводимость, а электроноакцепторных звеньев (хинолиновых, хиноксалиновых или арилоксадиазольных) — электронную проводимость полимера. Производные трифениламина и арилоксадиазола используют также в виде низкомолекулярных добавок к транспортным слоям [4–19]. Следует заметить, что в отдельных случаях полиимиды могут выступать и в качестве электроно-транспортных материалов, благодаря наличию акцепторных фталимидных центров [3, 20]. В отличие от наиболее широко применяемых проводящих полимеров — полифениленвиниленов и полифлуоренов, ПИ обладают высокой термоокислительной стабильностью на воздухе и фотостабильностью [12, 19]. Совершенствование производства электронных устройств выдвигает задачу создания полимерных структур, обладающих как дырочной, так и электронной проводимостью. При этом значения подвижности зарядов обоих знаков должны быть сбалансированы, что позволяет предотвратить их аннигиляцию вблизи одного из электродов. Необходимым технологическим условием также является растворимость

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке государственного проекта “Разработка нового поколения систем визуального отображения информации на основе органических электролюминесцентных материалов” Федеральной целевой научно-технической программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.” (код проекта 02.523.11.3002. 16.05.2007).

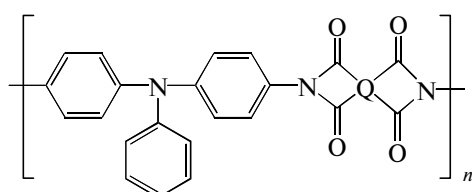
E-mail: klengi@yandex.ru (Носова Галина Ивановна).

таких полимеров в низкокипящих растворителях (например, хлорированных углеводородах), тем самым ограничивая возможности введения в цепи полимеров фрагментов с протяженными участками сопряжения, ответственных за электронную составляющую проводимости. Решение этой проблемы – сложная синтетическая задача по причине того, что введение объемных заместителей наряду с улучшением растворимости может привести к нарушению межмолекулярных взаимодействий, способствующих формированию центров транспортировки зарядов в несопряженных полимерах. Кроме того, полимеры не должны содержать посторонних примесей, которые

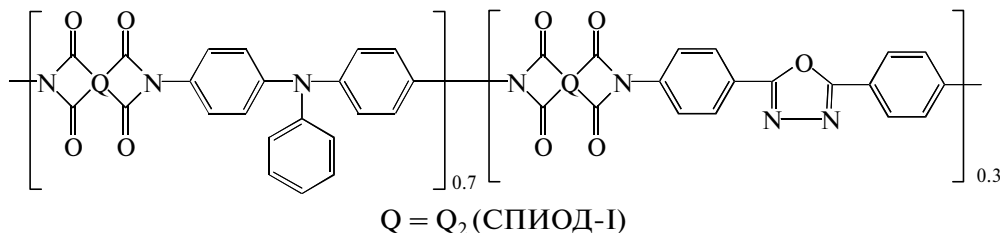
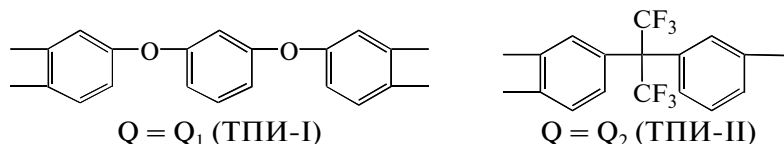
могут выступать тушителями люминесценции или ловушками носителей заряда.

Соответствующие полимеры обычно получают на основе сложных по строению мономеров, содержащих как донорные, так и акцепторные группировки, или путем синтеза сополимеров на основе мономеров, обеспечивающих отдельно электронную или дырочную составляющие проводимости [6, 8, 12, 13].

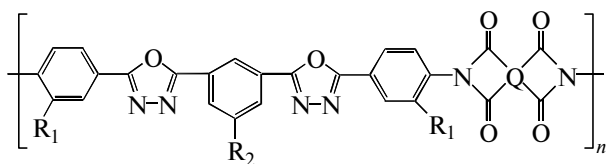
В настоящей работе выполнен синтез и изучены оптические, фотопроводящие и электрохимические свойства ПИ и сополиимидов, содержащих в основной цепи звенья трифениламина и арилоксадиазола, а также полиэфиросадиазолов со структурой



где Q – диангидридный компонент повторяющегося звена ПИ:

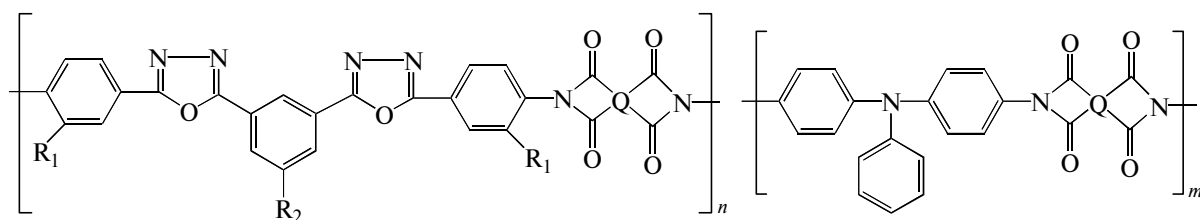


С целью повышения растворимости были введены симметричные и асимметричные алкильные заместители в оксадиазолсодержащие диамины, на основе которых синтезированы полиимидооксадиазолы (ПИОД):



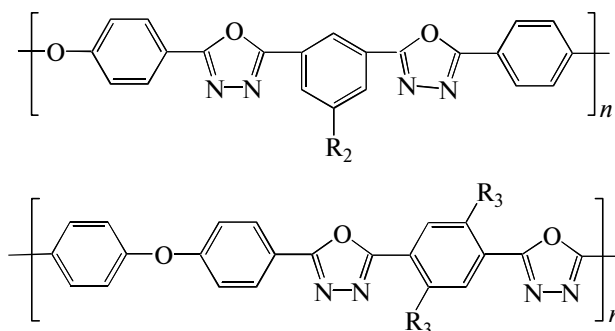
ПИОД-I (R₁ = CH₃, R₂ = C(CH₃)₃, Q = Q₂); ПИОД-II (R₁ = CH₃, R₂ = C(CH₃)₃, Q = Q₁); ПИОД-III (R₁ = H, R₂ = OCH₂CH(C₂H₅)(CH₂)₃CH₃, Q = Q₂); ПИОД-IV (R₁ = H, R₂ = OCH₂CH(C₂H₅)(CH₂)₃CH₃, Q = Q₁).

На базе этих же диаминов получены сополиимиды (СПИОД), содержащие наряду с трифениламинными фрагментами более протяженные, чем у СПИОД-I, трехъядерные фрагменты, разделенные двумя оксадиазольными циклами:



СПИОД-II ($n = 0.7, m = 0.3, R_1 = CH_3, R_2 = C(CH_3)_3, Q = Q_1$); СПИОД-III ($n = m = 0.5, R_1 = H, R_2 = OCH_2(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3, Q = Q_1$).

Для сравнительной оценки фото- и электрооптических свойств несопряженных полиоксадиазолов с эфирными мостиками в основной цепи был осуществлен синтез полиэфироксадиазолов (ПЭОД), не содержащих имидных циклов:



ПЭОД-I ($R_2 = C(CH_3)_3$); ПЭОД-II ($R_3 = OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$); ПЭОД-III ($R_2 = OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H записывали на приборе АС-400 (400 МГц) фирмы "Bruker" в ДМСО- d_6 относительно сигнала растворителя. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Specord М-400", а спектры люминесценции на спектрофотометре LS-100 фирмы РТИ (Канада). Ширина щелей на входе и выходе составляла 4 нм. Напряжение (U) на фотоэлектрооптическом умножителе варьировали в интервале 500–700 В. Люминесценцию полимерных пленок изучали со стороны облучения.

Термогравиметрический анализ выполняли в токе азота при скорости подъема температуры 20 град/мин.

Светочувствительность $S_{0,1}$ и квантовый выход фотогенерации носителей заряда η измеряли в электрофотографическом режиме в эквиэнергетическом спектре со средней плотностью потока фотонов $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2–1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала при положительной зарядке поверхности слоя. Интегральную светочувствительность $S'_{0,1}$ определяли при освещении образца белым светом галогеновой лампы КГМ-300 [21].

Подвижность электронов и дырок определяли времяпролетным методом [22].

Вольтамперограммы снимали на фоне 0.05 М $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ в ацетонитриле при 20°C в электрохимической ячейке объемом 10 мл. В качестве материала для рабочего электрода применяли платину

и специальный тип графита – пиролизованнный полиакрилонитрил с удельной поверхностью 12 м²/г, позволяющей исследовать растворы низких концентраций. Вспомогательным электродом служила платина, для сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. При измерениях потенциалов полимерных пленок, нанесенных на покрытые ИТО стеклянные подложки (5 × 7 мм), применяли платиновый электрод и Ag/AgCl (3.8 КCl) в качестве электрода сравнения.

Полиимиды ТПИ получены как в работе [21].

5-Трет-бутил-изофталевую кислоту синтезировали в условиях работы [23]. Дихлорангидриды 5-(окси-2-этилгексил)изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбонидифенилоксида получали из соответствующих кислот при кипячении их в избытке хлористого тионила.

Синтез диамина 1,3-бис-{2-[5-(4-амино-3-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-трет-бутилбензола

Метилловый эфир 4-нитро-5-метилбензойной кислоты (1). В колбу загружали 18.1 г 4-нитро-5-метилбензойной кислоты, 60 мл метанола и при 0°C прикапывали 14 мл хлористого тионила. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 20°C, а затем 2 ч кипятили на водяной бане. Полученную смесь выливали в воду, желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 100°C. Выход продукта 1 составил 18 г (95%), $T_{пл} = 73^\circ\text{C}$.

Гидразид 4-нитро-5-метилбензойной кислоты (2). Высушенные 5 г нитроэфира 1 растворяли в 200 мл метанола и при 0°C к раствору добавляли 8.0 мл гидразин-гидрата. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 20°C, кипятили 2 ч, а затем выливали в воду. Осадок промывали водой, сушили при 100°C. Выход продукта 2 составил 18 г (90.4%), $T_{пл} = 137–138^\circ\text{C}$. ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ_H , м.д.: 2.53 (с, 3H, CH₃); 4.61 (уш.с, 2H, NH₂); 7.81 (д, 1H); 7.89 (с, 1H); 8.0 (с, 1H).

Дихлорангидрид 5-трет-бутил-изофталевой кислоты (3) получали при кипячении 5-трет-бутил-изофталевой кислоты в избытке хлористого тионила.

1,3-Дигидразид(4-нитро-5-метилбензол)-5-трет-бутил-изофталевой кислоты (4). В колбу загружали 6.596 г (3.4 ммоль) гидразид 2, 40 мл ДМАА и при 0°C добавляли 4.403 г (1.7 ммоль) дихлорангидрида 3. Реакционный раствор перемешивали 3 ч при комнатной температуре и выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили при 80°C в вакууме. Выход продукта 4 составил 9.25 г (95%). ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ_H , м.д.: 1.41 (т, 9H, CH₃); 2.60 (с, 5H, CH₃); 7.97–8.04 (м, 6H); 8.07 (с, 1H); 8.14 (с, 2H); 8.37 (с, 1H); 10.68–10.74 (м, 4H, NHCO).

1,3-Бис-{2-[5-(4-нитро-5-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-трет-бутилбензол (5). На четвертой стадии 5.0 г динитродигидразида 4 циклизовали в 30 мл бензола при добавлении 2 мл хлористого тионила. Осадок кипятили 22–24 ч, а затем отфильтровывали, промывали ацетоном и водой. Полученный динитродиазидоксадиазол 5 перекристаллизовывали из ДМФА. $T_{пл} = 325–326^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.47 (т, 9H, CH_3); 2.63 (с, 5H, CH_3); 8.17 (м, 4H); 8.28 (д, 4H); 8.54 (с, 1H).

1,3-Бис-{2-[5-(4-амино-3-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-трет-бутилбензол (6). Для синтеза диамина ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) восстановление 2.0 г динитросоединения 5 проводили в токе аргона в 20 мл ДМФА. При нагревании на водяной бане (90°C) одновременно порциями вводили гидразин-гидрат (3 мл) и катализатор Ni-Re (1.0 г) в течение часа. Перемешивание реакционной смеси продолжали 2 ч при $110–120^\circ\text{C}$. Раствор отфильтровывали от катализатора и перекристаллизовывали из смеси ДМФА–спирт. Выход продукта 6 составил 0.81 г, $T_{пл} = 162–163^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 1.44 (т, 9H, CH_3); 2.16 (с, 6H, CH_3); 5.70 (уш.с, 4H, NH_2); 6.75 (д, 2H); 7.71–7.93 (м, 4H); 8.22 (с, 2H); 8.46 (с, 1H).

Синтез диамина 1,3-бис-{2-[5-(4-амино-фенил)-1,3,4-оксадиазол]}-5-окси-2-этилгексилбензола

Диметилловый эфир [5-(окси-2-этилгексил)изофталевой кислоты (7). В колбу загружали 60 мл ДМФА, 15.4 г (0.11 моль) свежепрокаленного карбоната калия, 21.0 г (0.10 моль) диметилового эфира 5-гидроксиизофталевой кислоты и 19.6 мл (0.11 моль) 2-этилгексилбромида. Реакционную смесь сначала нагревали в течение часа при $100–110^\circ\text{C}$, а потом 5 ч при 130°C . Охлажденную суспензию выливали в воду и продукт реакции экстрагировали этилацетатом, который сушили сульфатом магния. Этилацетат отгоняли и анализировали вязкий продукт реакции. Поскольку в ходе синтеза часть сложноэфирных групп соединения 7 может гидролизиться, то полученный продукт повторно этерифицировали по методике, описанной выше для соединения 1. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 0.87 (м, 6H, CH_3); 1.27 (м, 4H, CH_2); 1.33–1.45 (м, 3H, CH_2); 1.65 (т, 1H, CH); 3.85 (с, 6H, OCH_3); 3.92 (д, 2H, OCH_2); 7.62 (с, 2H); 8.01 (с, 1H).

Дигидразид [5-(окси-2-этилгексил)изофталевой кислоты (8) получали из соединения 7 и гидразин-гидрата аналогично соединению 2. $T_{пл} = 142–143^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 0.89 (м, 6H, CH_3); 1.38 (м, 4H, CH_2); 1.40–1.45 (м, 3H, CH_2); 1.68 (т, 1H, CH); 3.91 (д, 2H, OCH_2); 4.52

(уш.с, 4H, NH_2); 7.46 (с, 2H); 7.85 (с, 2H); 9.77 (уш.с, 2H, NHCO).

1,3-Бис-{(4-нитрофенил)гидразид}5-(окси-2-этилгексил)бензол (9) получали из соединения 8 и 4-нитробензохлорида по методике для соединения 4. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 0.87–0.94 (м, 6H, CH_3); 1.31 (м, 4H, CH_2); 1.44 (м, 2H, CH_2); 1.73 (м, 1H, CH); 4.01 (д, 2H, OCH_2); 7.66 (с, 2H); 8.07 (с, 1H); 8.14 (д, 4H); 8.37 (д, 4H); 10.79 (с, 2H, NHCO); 10.95 (с, 2H, NHCO).

1,3-Бис-{2-[5-(4-нитро-5-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-(окси-2-этилгексил)бензол (10) получали из соединения 9 аналогично соединению 5. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 0.91 (м, 3H, CH_3); 0.95 (м, 3H, CH_3); 1.48 (м, 4H, CH_2); 1.77 (уш.с, 1H, CH); 4.11 (с, 2H, OCH_2); 7.84 (с, 2H); 8.34 (с, 1H); 8.42 (с, 8H).

1,3-Бис-{2-[5-(4-амино-5-метилбензол)-1,3,4-оксадиазол]}-5-(окси-2-этилгексил)бензол (11) получали из соединения 10 по методике синтеза соединения 6. $T_{пл} = 168–169.5^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 0.93 (м, 6H, CH_3); 1.35–1.65 (м, 8H, CH_2); 1.89 (уш.с, 1H, CH); 4.07 (с, 2H, OCH_2); 7.85 (уш.с, 4H, NH_2); 6.70 (д, 4H); 7.70 (с, 2H); 7.79 (д, 4H); 8.22 (с, 1H).

В качестве мономеров для синтеза ПЭОД использовали дигидразид 4,4'-дикарбоксидифенилоксида, синтезированный из 4,4'-дикарбоксидифенилоксида аналогично соединению 2. $T_{пл} = 230–231^\circ\text{C}$, дигидразиды 8 и 14 (см. ниже), а также дихлорангидрид 3 и дихлорангидрид 4,4'-дикарбоксидифенилоксида.

Диметилловый эфир 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (12) получали из 2,5-гидрокситерефталевой кислоты в метаноле в присутствии хлористого тионила.

Диметил-2,5-диокси-(2-этилгексил)терефталат (13). В колбу загружали 22.6 г соединения 12, 100 мл ДМФА и 35.6 г свежепрокаленного поташа, а затем перемешивая при 80°C добавляли 43 мл 2-этилгексил бромида. Перемешивание продолжали 30 мин при 80, 1.5 ч при 110 и 2 ч при 130°C , после чего реакционную смесь выливали в воду. Продукт реакции экстрагировали этилацетатом (3 раза по 250 мл) и промывали водой. Этилацетатные вытяжки сушили над MgSO_4 . Этилацетат отогнали и получили вязкий продукт 13 светло-бежевого цвета с выходом 60%. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 0.87–0.93 (м, 12 $\text{H}_{\text{ал}}$); 1.2–1.52 (м, 16H, CH_2); 1.6–1.7 (к, 2H, CH); 3.85 (с, 6H, COOCH_3); 3.9 (с, 4H, OCH_2); 7.66 (с, 2H $_{\text{ар}}$).

Дигидразид 2,5-диокси-(2-этилгексил)терефталевой кислоты (14). В колбу загружали 10 г диэфира 13 и 50 мл метанола. При перемешивании добавляли 7 мл гидразин-гидрата и нагревали реакционную смесь в течение 18 ч. Осадок отфильтровали, промыли водой, дважды пере-

кристаллизовывали с углем из спирта и сушили белый продукт 14 при 100°C в вакууме. $T_{пл} = 104–105^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 0.74–0.94 (м, $12\text{H}_{\text{ар}}$); 1.31–1.46 (м, 16H , $\text{H}_{\text{ал}}$); 1.72–1.77 (к, 2H , CH); 3.98 (с, 4H , OCH_2); 4.56 (уш.с, 4H , NH_2); 7.44 (с, $2\text{H}_{\text{ар}}$); 9.12 (с, 2H , NHCO).

Синтез ПИОД и СПИОД. В трехтубусной колбе в токе аргона к раствору 0.1500 г (0.3 ммоль) 1,3-бис-{2-[5-(4-амино-3-метилбензол)оксадиазол]}-5-*трет*-бутилбензола (6) в 1.1 мл *N*-метилпирролидона присыпали 0.1256 г (0.3 ммоль) диангидрида 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопропилдентетракарбоновой кислоты (Q_2). Вязкий раствор полимера перемешивали при комнатной температуре 7–10 ч, после чего разбавляли *N*-метилпирролидоном до концентрации 7% и, с целью имидизации полиамидокислоты, добавляли смесь уксусного ангидрида 0.67 мл и пиридина 0.3 мл. Перемешивание продолжали 8 ч при 20°C, затем раствор полимера нагревали до 50–80°C и выдерживали при этой температуре еще 2 ч. После охлаждения ПИ высаживали в спирт, промывали спиртом и сушили. Далее полимер растворяли в хлороформе, отфильтровывали и осаждали спиртом, промывали горячим спиртом и серным эфиром. Белый порошок ПИОД-I сушили в вакууме 20 ч при 50 и 4 ч при 120°C. СПИОД получали по аналогичной методике при различном соотношении 4,4'-диаминотрифениламина и оксадиазолсодержащего диамина.

Синтез ПЭОД. В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой, загружали 0.4 г (0.0014 моль) дигидрида 4,4'-дикарбонидифенилоксилового эфира и 1.6 мл ДМАА, затем колбу охлаждали на ледяной бане и добавляли 0.3682 г (0.0014 моль) дихлорангидрида 5-*трет*-бутил-изофталевой кислоты. Через 20 мин температуру доводили до 20°C и продолжали перемешивать в течение 8 ч. Форполимерный полигидразид в виде белых хлопьев высаживали в этиловый спирт, фильтровали и сушили в вакууме при 80°C; выход составил 0.72 г (100%). Полученный полимер подвергали внутримолекулярной циклизации. Для этого смесь из 0.1 г форполимера, 0.2 мл хлористого тионила и 5 мл хлороформа кипятили 26 ч. После охлаждения прозрачный раствор полимера выливали в спирт, белый осадок отфильтровывали, многократно промывали спиртом, дважды кипятили в спирте. После сушки полимер растворяли в хлороформе и повторно высаживали в спирт. Сушили осадок синтезированного ПЭОД-I в вакууме при 100°C. Аналогично получали ПЭОД-II и ПЭОД-III.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали изменение проводимости ПИ в результате введения в полимерные цепи

электроноакцепторных дифенилоксиадиазольных групп.

Полимеры ПИОД получали одностадийной поликонденсацией оксадиазолсодержащих диаминов и диангидридов с последующей имидизацией под действием смеси уксусного ангидрида и пиридина (1 : 1). Все синтезированные гомополиимиды и сополиимиды растворялись в амидных растворителях и хлороформе. Аминогруппы из-за наличия в *пара*-положении бензольного кольца акцепторного оксадиазольного звена имели низкую реакционную способность по сравнению с известными “мостичными” диаминами. Были получены полимеры с характеристической вязкостью $[\eta] = 0.25–0.34$ дл/г, а при проведении синтеза ПИОД-II в *m*-крезоле при 150–180°C – с $[\eta] = 0.70$ дл/г. Но в последнем случае светочувствительность полимера $S_{0.1}$ несколько снижалась с 1.0×10^{-3} до 0.8×10^{-3} см²/Дж.

В синтезе сополимеров СПИОД-II и СПИОД-III в качестве сомономера использовали 4,4'-диаминотрифениламин. При этом характеристическая вязкость полимеров составила 0.42 и 0.55 дл/г соответственно.

ПЭОД получали низкотемпературной поликонденсацией в растворе ДМАА на основе дигидрида 4,4'-дикарбонидифенилоксида и дихлорангидрида 5-*трет*-бутил-изофталевой кислоты (ПЭОД-I), дихлорангидрида дифенилоксиддикарбоновой кислоты и дигидразидов [2,5-(диокси-2-этилгексил)]терефталевой кислоты (ПЭОД-II) и [5-(оксо-2-этилгексил)]изофталевой кислоты (ПЭОД-III). Циклизация полигидразидов зависела как от молекулярной структуры форполимера, так и от используемой среды, выбранной для реакции. Полученные на первой стадии вязкие растворы полигидразидов осаждали в воду, сушили при 100°C и подвергали циклодегидратации. В качестве растворителей, играющих одновременно роль и водоотнимающей среды, использовали полифосфорную или метансульфоновую кислоту с добавлением P_2O_5 , хлорокись фосфора, а также *N*-метилпирролидон с добавлением (с целью отгона выделяющейся воды) высококипящего *N*-циклогексил-2-метилпирролидона и толуола. В полифосфорной кислоте циклизация протекала при 200–210°C в течение 6 ч. После выделения и очистки был получен темный порошок ПЭОД-I. В спектре ЯМР ^1H полимера отсутствовали гидразидные сигналы в области 10.56 и 10.72 м.д., а количество ароматических протонов (11H) соответствовало алифатическим (9H).

Как правило, в метансульфоновой кислоте циклизация ароматических гидразидов протекает при 140°C в течение 3–5 ч и в этих условиях был получен ПЭОД-I (при 150°C метансульфонозная кислота разлагается). Выделенный полимер темного цвета по данным ЯМР ^1H был полностью

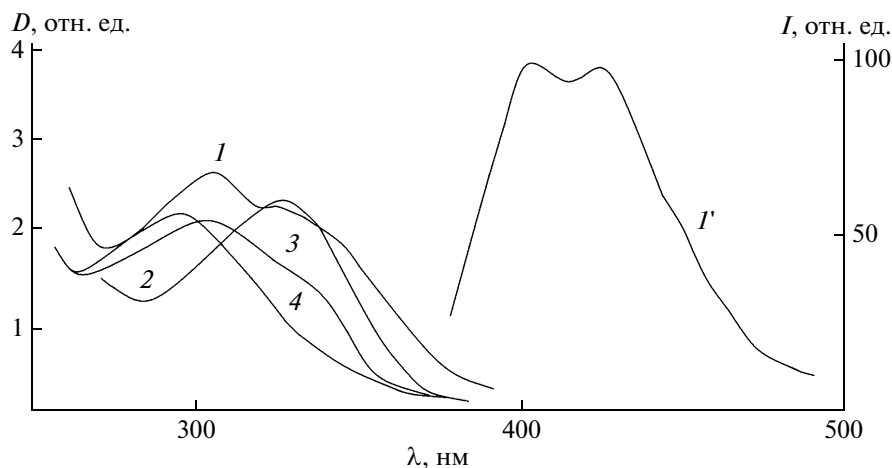


Рис. 1. Спектры оптического поглощения ($I-4$) и люминесценции (I' , $\lambda_b = 365$ нм) полимеров ТПИ-П (I , I'); ТПИ-И (2); СПИОД-III, ПИОД-III и ПИОД-IV (3); СПИОД-II и ПИОД-II (4) в хлороформе. Концентрация полимеров 0.02 ($I-4$) и 0.002 мг/мл (I').

циклизован и соответствовал указанной структуре. Понижение температуры реакции до 100°C при синтезе ПЭОД-III привело к получению светло-бежевого циклизованного образца, но при этом большая доля алифатических радикалов (до 50%) отсутствовала в структуре полимера, который растворялся только в *N*-метилпирролидоне. В связи с тем, что в метансульфоновой кислоте простая эфирная связь подвергалась гидролизу, этот метод циклизации не мог быть использован для исследуемых полимеров, содержащих алкоксигруппы.

В *N*-метилпирролидоне с добавлением гидрофобного *N*-циклогексил-2-метилпирролидона циклизацию полигидразида ПЭОД-I вели при $160-170^\circ\text{C}$ с отгоном азеотропа толуол-вода, а после удаления толуола реакцию смесь выдерживали 4 ч при 210°C . Осажденный полимер бежевого цвета по данным ЯМР ^1H имел низкую степень циклизации 15–17%.

При кипячении форполимера ПЭОД-I в хлорокси фосфора уже на ранней стадии циклизации полимер образовывал гелеобразный раствор, а выделенный через 6 ч светлый порошок ПЭОД-I был не растворим даже в амидных растворителях, что указывало на образование в нем сшивок.

Таким образом, циклизация полученных полигидразидов успешно протекает в мягких условиях, а именно, под действием хлористого тионила (3-, 4-кратный избыток в расчете на гидразидные группы) при кипении в хлороформе. В этом случае суспензия полимера через 3 ч переходила в раствор, затем через 4 ч циклизация достигала 50%, а еще через 12 ч (всего 19–20 ч) полиоксадиазол не содержал NH-групп, алифатические заместители количественно присутствовали в структуре полимера. Влияние каталитических количеств ДМФА на циклизацию было незначи-

тельным. В указанных условиях получали ПЭОД-I, ПЭОД-II и ПЭОД-III в виде белых порошков.

Все синтезированные ТПИ, ПИОД, СПИОД и ПЭОД растворялись в амидных растворителях и хлороформе. В УФ-спектрах полимеров (рис. 1 и рис. 2) наблюдали максимумы в области 300–365 нм, которые относятся к переходам $\pi-\pi^*$, возникающим в результате сопряжения между ароматическими кольцами и атомами азота. Замена *tert*-бутильного радикала в ПЭОД-I на 2-этилгексильную группу в ПЭОД-III приводила к появлению поглощения в виде “плеча” на длинноволновой полосе. В полимере ПЭОД-II, обладающем более протяженным участком сопряжения, возникла вторая полоса поглощения с λ_{max} около 390 нм. Незначительные изменения спектров поглощения при переходе от разбавленных растворов к пленкам полимеров указывали на сопоставимость основного состояния электронных структур и отсутствия какой-либо заметной агрегации в твердом состоянии.

Низкоэнергетический край длинноволновой полосы имел выраженное поглощение в районе 360–410 (ПИОД-I), 370–450 (ПИОД-II) и 360–390 нм (ПЭОД-III), что указывало как на образование донорно-акцепторных комплексов в полимерах, так и на конформационные отличия полимеров, имеющих различные заместители. Близкие значения величин энергии оптической щели полимеров E_g^{opt} (за исключением ПЭОД-II и СПИОД-I) свидетельствовали о сходстве делокализованных сегментов в полимерных пленках.

Исследование спектров люминесценции в растворе в хлороформе показало, что интенсивная фотолюминесценция обнаруживается в видимой области спектра 415–436 нм (длина волны возбуждения $\lambda_b = 372$ или 315 нм) только в случае

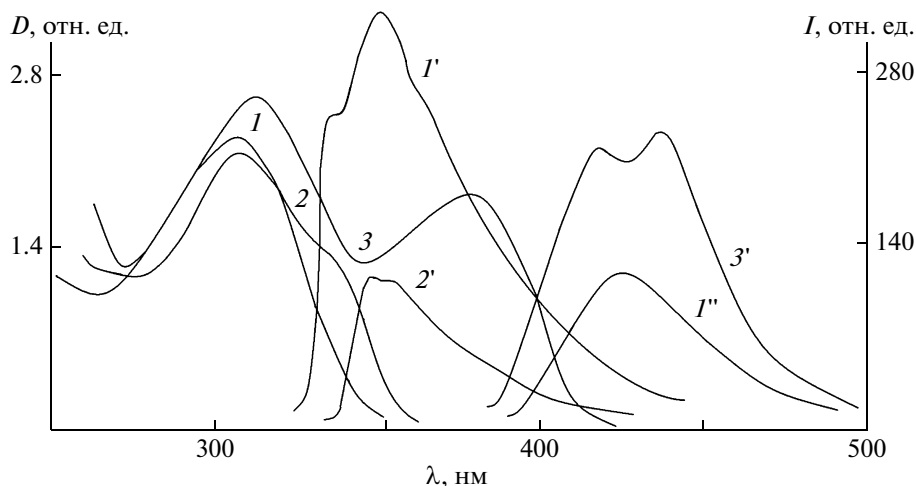


Рис. 2. Спектры оптического поглощения ($I-3$) и люминесценции ($I', I'', 2', 3'$) ПЭОД-I ($1, I', I''$), ПЭОД-III ($2, 2'$) и ПЭОД-II ($3, 3'$) в растворах в хлороформе. Концентрация полимеров 0.02 ($I-3$) и 0.002 мг/мл ($I', I'', 2', 3'$); $\lambda_b = 314$ ($I', 2'$) и 368 нм ($I'', 3'$).

полимера ПЭОД-II (рис. 2, кривая $3'$). Максимумы полос фотолюминесценции ПЭОД-I находятся в районе 425 ($\lambda_b = 368$ нм) и 358 нм ($\lambda_b = 314$ нм), а ПЭОД-III люминесцирует только в области УФ-спектра ($\lambda_b = 304$ и 262 нм). Среди трифениламинсодержащих полиимидов ТПИ-I значительно слабее люминесцирует (область 330–500 нм при $\lambda_b = 320$ нм) по сравнению с ТПИ-II ($\lambda_{max} = 400$ и 420 нм при $\lambda_b = 262, 338$ и 365 нм) (рис. 1, кривая I'). В полимерах группы ПИОД люминесценция, характерная для дифенилоксиадиазолов, слабо проявляется в области 350 нм, а в СПИОД люминесценция трифенил-имидных фрагментов практически отсутствует в области до 500 нм.

В пленке ПЭОД-II наблюдались довольно интенсивные максимумы фотолюминесценции при 440 и 592 нм (пурпурное свечение) при $\lambda_b = 319$ или 375 нм (рис. 3а). Спектр люминесценции пленки после прогревания в течение 6 ч при 120°C в вакууме не изменялся.

При переходе к менее симметричному ПЭОД-III (рис. 3б), содержащему ауксохромную группу OR, происходило понижение электронной дефицитности полимерных цепей и при возбуждении светом с $\lambda_b = 319$ нм регистрировалось падение интенсивности люминесценции со сдвигом полосы в коротковолновую область на 22 нм. Замена группы OR на R (ПЭОД-I) приводила к дальнейшему понижению интенсивности и сдвигу максимума люминесценции из видимой в УФ-область ($\lambda_b = 362$ нм). Появление не регистрируемой в хлороформе второй эмиссионной полосы 592 нм в пленке полимера, содержащего все звенья *para*-структуры (ПЭОД-II), очевидно связано с образованием эксимера. Эта низкоэнергетическая полоса показывает, что введение боковых

групп не исключает межмолекулярных взаимодействий между ароматическими фрагментами полимерных цепей. Следует заметить, что при исследовании пленки СПИОД-I при фиксированном угле наблюдения 37° и при возбуждении светом $\lambda_b = 537$ нм наблюдали интенсивное излучение при 575 нм (рис. 3в). Отсутствие подобного излучения в других сополимерах (рис. 3г) может быть вызвано влиянием боковых алкильных групп, препятствующих образованию люминесцирующих экситонов, характерных для СПИОД-I и, вероятно, возникающих в результате межцепного взаимодействия оксадиазольных и трифениламинных фрагментов.

Известно, что светочувствительность ПИ обусловлена их способностью образовывать межцепные комплексы с переносом заряда [21]. Изучение светочувствительных свойств синтезированных ПИ (таблица и рис. 4) свидетельствовало о большей перспективности полимера ТПИ-II (энергетическая светочувствительность $S_{0,1} = 5 \times 10^4$ см²/Дж), по сравнению с ТПИ-I ($S_{0,1} = 2 \times 10^4$ см²/Дж) (рис. 4, кривые 6 и 5 соответственно). В то же время оценка дрейфовой подвижности носителей заряда путем измерения времени их пролета через слой ПИ толщиной около 1 мкм показала, что при напряженности электрического поля $F = 3 \times 10^5$ В/см в пленках ТПИ-I дрейфовая подвижность дырок почти на два порядка выше, чем в слоях ТПИ-II, и составляет около $\mu_h = 1.5 \times 10^{-4}$ см² В⁻¹ с⁻¹, а подвижность электронов $\mu_e = 10^{-6}$ см² В⁻¹ с⁻¹ (рис. 5, кривые 1, I' и 2). При этом ТПИ-II практически блокирует электронный транспорт в полимерной матрице. По всей видимости высокоакцепторные группы CF₃ увеличивают сродство к электрону элементарного

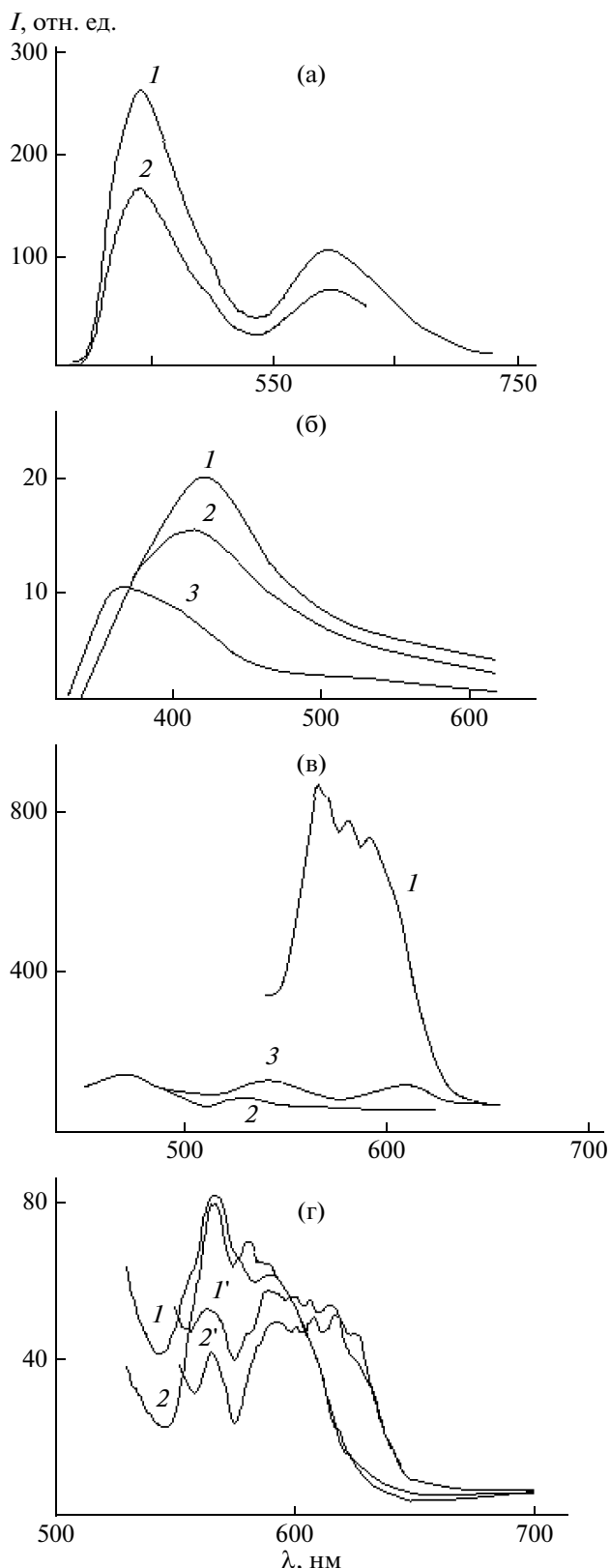


Рис. 3. Спектры люминесценции в полимерных слоях ПЭОД-II (а); ПЭОД-III (1, 2) и ПЭОД-I (3) (б); СПИОД-I (в); ТПИ-II (1, 1') и СПИОД-III (2, 2') (г) при разных λ_B : а: $\lambda_B = 375$ (1) и 319 нм (2); б: $\lambda_B = 353$ (1) и 319 нм (2, 3); в: $\lambda_B = 537$ (1), 420 (2) и 365 нм (3); г: $\lambda_B = 515$ (1, 2) и 537 нм (1', 2').

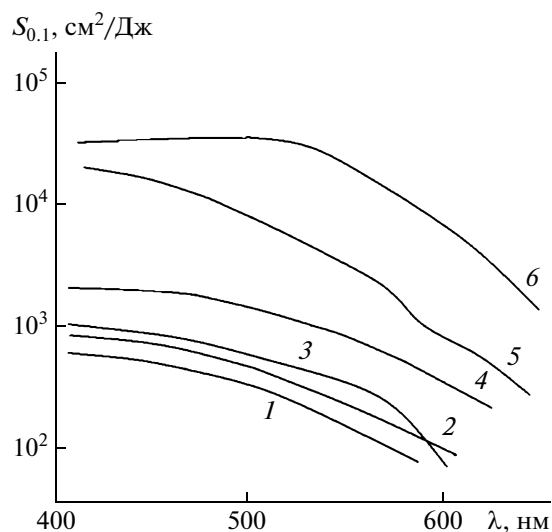


Рис. 4. Спектры энергетической светочувствительности $S_{0.1}$ полимеров ПИОД-III (1), ПЭОД-II (2), ПИОД-II (3), СПИОД-II и СПИОД-III (4), ТПИ-I (5) и ТПИ-II (6).

звена ПИ, что приводит к возрастанию фотогенерации носителей заряда и, соответственно, величины $S_{0.1}$ для ТПИ-II по сравнению с ТПИ-I, но в то же время они служат ловушками для инжектируемых зарядов, в результате чего транспортные свойства ТПИ-II ухудшаются. Введение же звеньев *para*-дифенилоксидадиазола в СПИОД-I привело не только к появлению биполярной электронно-дырочной проводимости в сополиимиде (рис. 5, кривые 3, 3'), но и к повышению дырочной проводимости более чем на порядок, по сравнению с ТПИ-II, что, очевидно, вызвано понижением концентрации электронных ловушек CF_3 и морфологическими изменениями сополимерной структуры. СПИОД-I был растворим в хлороформе при содержании 30 мол. % дифенилоксидадиазольных фрагментов, а с повышением концентрации оксадиазола до 50 мол. % растворился лишь в *N*-метилпирролидоне.

Низкомолекулярные добавки трехъядерных арилоксидадиазолов с 3,5-присоединением в центральном ядре, например 1,3-бис-{2-[5-(4-*tert*-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол]}-бензола, нашли успешное применение в светодиодных устройствах в качестве электронно-транспортных центров при инжекции зарядов в полимерный слой [12, 24]. В связи с этим мы ввели данный фрагмент в полиимидную цепь с новым расположением алкильных заместителей, вызывающих аморфизацию полимера, что привело к улучшению его растворимости. Но наличие алкильных заместителей также в некоторой степени может понизить степень делокализации π -электронов вдоль полимерной цепи из-за нарушения копланарности

Оптические свойства и интегральная светочувствительность $S'_{0.1}$ полимеров

Полимер	λ_{max} , нм	$\lambda_{кр}$, нм	E_g^{opt} , эВ	λ_L ($\lambda_{возб}$), нм	$S'_{0.1} \times 10^4$, (л с) ⁻¹
ТПИ-I	320	410	3.02	365, 400, 430 (320)	450
ТПИ-II	335	445	2.78	380 (262), 405 (338), 410, 425 (365)	650
ПИОД-I	292	397	3.12	—	2
ПИОД-II	293	385	3.22	355 (302)	1
ПИОД-III	296	380	3.26	356 (303)	1
ПИОД-IV	299	407	3.05	360 (258)	2
СПИОД-I	305	427	2.90	432, 600 (320)	—
СПИОД-II	293	380	3.26	358 (262), 370 (304)	3
СПИОД-III	305	383	3.23	358 (262), 370 (304)	3
ПЭОД-I	305	383	3.24	358 (303), 425 (368)	—
ПЭОД-II	319	425	2.91	415 (303), 436 (368)	2
ПЭОД-III	307	386	3.21	362 (262), 440 (365)	—

Примечание: Спектры поглощения λ_{max} и люминесценции λ_L сняты в $CHCl_3$ при концентрации 0.02 и 0.002 мг/мл соответственно; $\lambda_{кр}$ – абсорбция края длинноволнового поглощения полимерного покрытия толщиной 1–2 мкм; E_g^{opt} – величина энергии оптической щели рассчитана из уравнения $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{кр}$.

арилоксадиазольных фрагментов и таким образом может повлиять на проводимость полимера.

В работах [24, 25] было показано, что в результате введения атомов кислорода в полиоксадиазолы из-за разрыва сопряжения полимерной цепи электронная проводимость ПЭОД близка по значению к низкомолекулярным аналогам, но является достаточной для успешного использования этих эластичных полимеров для инъекции электронов в полимерные слои.

Синтезированные полимеры класса ПЭОД могут быть самостоятельно использованы как электротранспортные слои, что и будет исследовано в дальнейшем.

Полученные полимеры ПИОД обладали практически одинаковой светочувствительностью: интегральной на уровне 10^{-4} (л с)⁻¹ (таблица) и спектральной (энергетической) E в области 400–570 нм на уровне 10^3 см²/Дж (рис. 4, кривые 1–3). Введение же в сополимер 30–50% звеньев трифениламина приводило к трехкратному увеличению светочувствительности, что, однако, значительно ниже значений $S_{0.1}$ ТПИ-I и ТПИ-II (рис. 4, кривая 4), не содержащих звеньев оксадиазола, и при этом наблюдалось смещение края поглощения на 0.2–0.5 эВ в длинноволновую область спектра.

Высота барьеров инъекции носителей заряда из электродов в полимер зависит от положения их высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбиталей. Энергии этих граничных орбиталей определяются величинами редокс-потенциалов: потенциал анодного окисления $E_{1/2}^{ox}$ соответ-

ствует удалению электрона с высшей занятой молекулярной орбитали, а потенциал катодного восстановления $E_{1/2}^{red}$ характеризует заполнение низшей свободной молекулярной орбитали, которые были оценены методом циклической вольтамперометрии в растворе N-метилпирролидона. В полимерах группы ПИОД $E_{1/2}^{ox}$ изменялись в интервале 0.50–0.65 В, $E_{1/2}^{red}$ составлял 1.26–

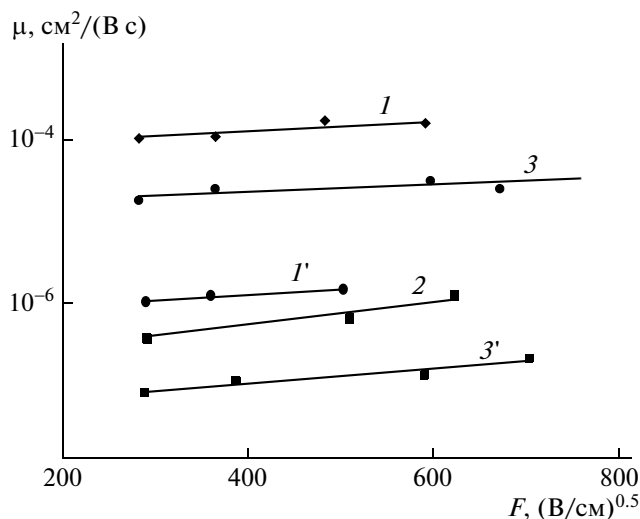


Рис. 5. Зависимость дрейфовой подвижности μ дырок (1, 2, 3) и электронов (1', 3') от величины электрического поля F в полимерном слое ТПИ-I (1, 1'), ТПИ-II (2) и СПИОД-I (3, 3').

1.30 В. Для сополимеров СПИОД и ПЭОД процесс окисления не был обнаружен, $E_{1/2}^{red} = 1.3-1.33$ (СПИОД) и 1.43 В (ПЭОД-III). Пленочные слои ПИОД характеризовались только электронной проводимостью. Введение звеньев трифениламина в сополимер СПИОД-III привело к возникновению наряду с электронной и дырочной проводимости. При этом потенциал восстановления соответствовал $E_{1/2}^{red} = 1.30$ В, а величина потенциала окисления $E_{1/2}^{ox} = 1.18$ В, что характерно для трифениламинового фрагмента [17, 18]. Значения величин окислительно-восстановительных потенциалов указывают, что в исследуемых полимерах возможна прыжковая проводимость инжектируемых в полимерный слой носителей заряда по электроноакцепторным (для электронов) и электронодонорным (для дырок) фрагментам полимерной цепи.

Синтезированные ПИ, несмотря на содержание алкильных групп, имели высокую термическую стабильность, характеризуемую температурой 480–500°C и потерей массы 5%. Полимеры группы ПЭОД при наличии одинаковых алифатических заместителей в бензольных кольцах имели термическую стабильность на 30–70°C ниже указанных термических характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что сополиимиды на основе трифениламин- и оксадиазолсодержащих диаминов обладают биполярной проводимостью. Транспортные свойства синтезированных полимеров обусловлены их способностью образовывать комплексы с переносом заряда. При этом в сополимерах возможно образование и неблагоприятных для дырочной проводимости межцепных комплексов между акцепторными оксадиазольными и донорными трифениламиновыми фрагментами, которые могут служить ловушками для зарядов и понижать дрейфовую подвижность зарядов. Вероятно, для достижения сбалансированных электронных и дырочных свойств в сополимере следует уменьшить содержание электронодефицитных арилоксадиазольных фрагментов до 20–30 мол. % и даже ниже, так как при большем содержании электроноакцепторных центров полимеры приобретают дырочно-блокирующие свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jiang J., Jiang Ch., Yang W., Zhen H., Huang F., Cao Y. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 10. P. 4072.
- Kim Y., Keum J., Lee J.-G., Lim H., Ha C.-S. // *Adv. Mater. Opt. Electron.* 2000. V. 10. № 6. P. 273.
- Kruger H., Wedel A., Janietz S. // *Synth. Met.* 2002. V. 127. № 1–3. P. 267.
- Hou S., Chan W.K. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 3. P. 850.
- Hwang S.-W., Chen Y. // *Polymer*. 2000. V. 41. № 17. P. 6581.
- Shu C.-F., Dodda R., Wu F.-I., Liu M.S., Jen A.K.-Y. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 18. P. 6698.
- Mochizuki H., Hasui T., Kawamoto M., Ikeda T., Adachi C., Taniguchi Y., Shirota Y. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 10. P. 3457.
- Zhan X., Liu J., Wu X., Wang S., Zhu D. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 7. P. 2529.
- Кеитов М.Л., Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Брусенцова М.А., Сосновыи И.А., Васнев В.А., Перегудов А.С., Ванников А.В., Хохлов А.П. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 11. С. 1943.
- Jun B.-J., Lee J.-I., Chu H.Y., Do L.-M., Shim H.-K. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 6. P. 2282.
- Chuang C.-Y., Shih P.-I., Chien C.-H., Wu F.-I., Shu C.-F. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 10. P. 247.
- Kulkarni A.P., Zhu Y., Jenekhe S.A. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 5. P. 1553.
- Kobayashi N., Koguchi R., Kijima M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 26. P. 9102.
- Alam M.M., Tonzola C.J., Jenekhe S.A. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 17. P. 6577.
- Liou G.-S., Hsiao S.-H., Chen W.-C., Yen H.-J. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 18. P. 6036.
- Liou G.-S., Hsiao S.-H., Huang N.-K., Yang Y.-L. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 16. P. 5337.
- Cheng S.-H., Hsiao S.-H., Su T.-H., Liou G.-S. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 2. P. 307.
- Liaw D.-J., Hsu P.-N., Chen W.-H., Lin S.-L. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 12. P. 4669.
- Ванников А.В. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 41.
- Zheng H.B., Lu W., Wang Z.Y. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 8. P. 3745.
- Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Якиманский А.В., Александрова Е.Л., Кудрявцев В.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 7. С. 1524.
- Tameev A.R., Kozlov A.A., Vannikov A.V. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 294. № 6. P. 605.
- Percec V., Grigoros M., Clough R.S., Fanjul J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 2. P. 331.
- Cea P., Hua Y., Pearson C., Wang C., Bryce M.R., Royo F.M., Petty M.C. // *Thin Solid Films*. 2002. V. 408. № 1–2. P. 275.
- Greczmiel M., Strohriegl P., Meier M., Bruetting W. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 20. P. 6042.