

УДК 541.64:547.963.1:535.2

## СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ТРИАРИЛАМИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ<sup>1</sup>

© 2011 г. М. Л. Кештов\*, М. И. Бузин\*, П. В. Петровский\*, Е. Е. Махаева\*\*,  
В. С. Кочуров\*\*, Д. В. Марочкин\*, А. Р. Хохлов\*

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

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 24.06.2010 г.  
Принята в печать 17.11.2010 г.

Синтезированы новые триариламиносодержащие *бис*- $\alpha$ -дикетоны. На их основе получена серия электрохромных органорастворимых полифенилхиноксалинов с температурой стеклования 224–315°C. Все полимеры интенсивно флуоресцируют в растворе и тонких пленках с максимумами в пределах 535–600 и 530–560 нм соответственно. Циклические вольтаммограммы полифенилхиноксалинов обнаруживают обратимые редокс-свойства в области  $E_{1/2} = 0.92–1.25$  эВ. Показано, что после пятнадцати циклов все полимеры сохраняют высокую стабильность и обратимость электрохромных характеристик, при этом их цвет меняется от желтого (нейтральная форма) до красно-бордового (окисленная форма).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

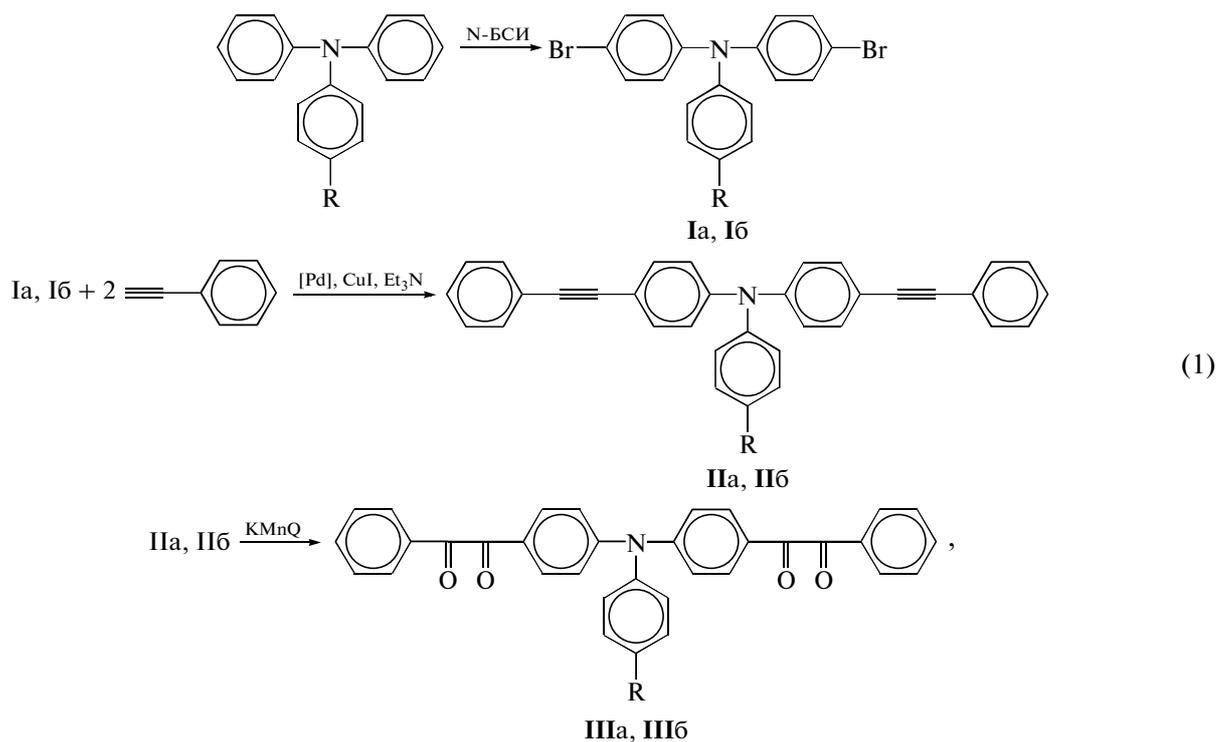
В последнее десятилетие  $\pi$ -сопряженные полимеры привлекли значительное внимание исследователей не только с научной, но и практической точки зрения. Благодаря уникальным оптоэлектронным и редокс-свойствам сопряженные полимеры нашли применение в качестве электроактивных материалов для светоизлучающих диодов, фотовольтаических ячеек, полевых транзисторов и электрохромных устройств. В настоящее время интенсивно исследуют сопряженные полимеры с триариламиновыми фрагментами в основной цепи не только в качестве дырочно-транспортных, но и как эффективные электрохромные материалы [1–5]. Триариламин при электрохимическом окислении легко образует стабильный катион-радикал, сопровождающийся заметным изменением окраски, что делает его привлекательным электрохромным “строительным блоком” анодного типа. В последние годы синтезирован ряд классов электрохромных полимеров (полиимиды, полиамиды, полифенилены, полиазометины) с триариламиновыми фрагментами в основной

цепи, сочетающие высокие термические стабильности с привлекательными фотофизическими и электрохромными свойствами [6–11].

Полифенилхиноксалины (ПФХ) с триариламиновыми фрагментами являются не только электронно-транспортными блоками *n*-типа, но также обнаруживают эффективные электрохромные свойства. Однако последние не исследованы в качестве электрохромных материалов. Введение объемистых звеньев триариламина в ПФХ является структурным подходом, который способствует не только увеличению растворимости без ущерба положительным качествам, но также придает полимерам дырочно-транспортные и электрохромные свойства. Кроме того, важной особенностью ПФХ является возможность легко регулировать цветность путем химической модификации полимерной цепи для достижения нужного мультихромизма.

Для получения ПФХ с трифениламиновыми фрагментами в основной цепи предварительно была синтезирована серия новых *бис*- $\alpha$ -дикетонов III, для чего триариламин бромировали с образованием *бис*-(4-бромфенил)ариламина I с последующим введением последнего в реакцию кросс-сочетания с фенилацетиленом в присутствии палладиевого катализатора. Полученный таким образом *бис*-(4-фенилэтинил)ариламин II был окислен до целевого *бис*- $\alpha$ -дикетона III. Обобщенная схема синтеза этих соединений представлена в следующем виде:

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект ОХ-2) и Президиума РАН (П-21 “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”).



где R = H (а) и R = NO<sub>2</sub> (б).

Состав и строение промежуточных соединений I, II и целевого продукта III подтверждены данными элементного анализа, ИК-, КР-, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопии (табл. 1 и 2; рис. 1). В частности, в ИК-спектрах бис-α-дикетона IIIб имеются характерные интенсивные полосы валентных колебаний α-дикетонной

группы (1674 см<sup>-1</sup>), а в спектре ПМР присутствуют четыре дублета с центрами при 8.21, 8.0, 7.81, 7.21 м.д., принадлежащие к протонам H<sub>а</sub>, H<sub>е</sub>, H<sub>б</sub>, H<sub>г</sub> и H<sub>ж</sub> соответственно (рис. 1А), и два триплета при 7.67 и 7.77 м.д., обусловленные наложением сигналов *мета*- и *пара*-протонов (H<sub>з</sub>, H<sub>д</sub>) свободных фенильных групп. В спектрах ЯМР<sup>13</sup>C

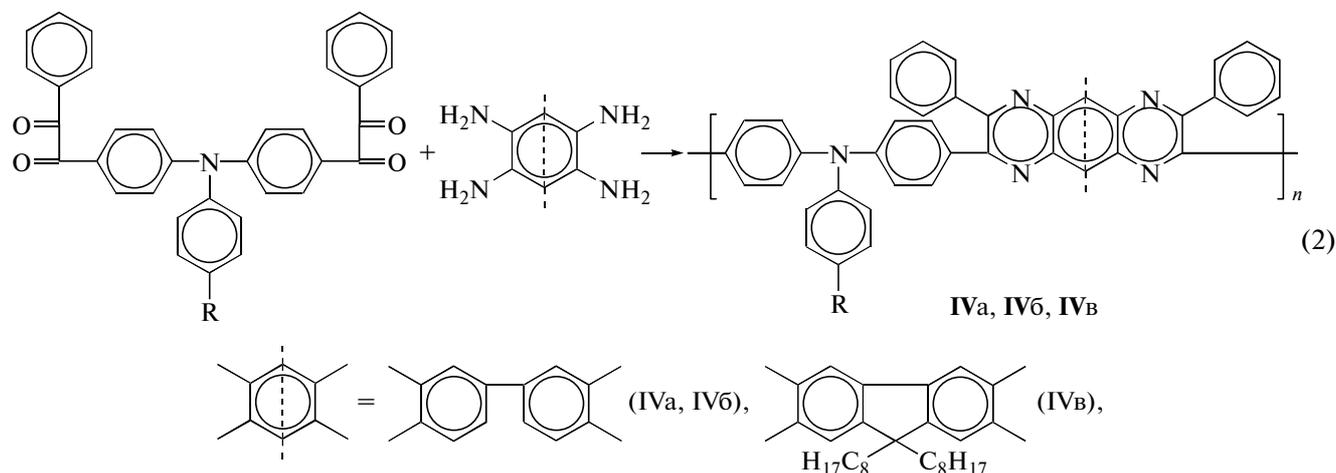
**Таблица 1.** Некоторые характеристики промежуточных соединений I–II и конечных продуктов III

Соединение	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Брутто-формула	Элементный анализ (вычислено/найдено)			
				C	H	N	Br
Ia	98.0	181–183	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> Br <sub>2</sub>	53.62	3.25	3.47	39.66
				53.71	3.28	3.51	39.96
Iб	95.7	200–202	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48.24	2.7	6.26	35.63
				48.29	2.76	6.32	35.77
IIa	76.0	165–167	C <sub>34</sub> H <sub>23</sub> N	91.65	5.2	3.14	–
				91.71	5.29	3.32	–
IIб	71.3	171–173	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	83.25	4.52	5.75	–
				83.38	4.64	5.82	–
IIIa	96.8	66–68	C <sub>34</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80.14	4.55	2.75	–
				80.21	4.42	2.62	–
IIIб	95.1	185–187	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	73.64	4.0	5.05	–
				73.77	4.09	5.15	–

соединения IIIб в области 195.12 и 194.66 м.д. присутствуют два сигнала, характерные для двух различных карбонильных групп α-дикетонного фрагмента (рис. 1Б). Кроме перечисленных характерных сигналов между 108 и 140 м.д. обнаруживаются интенсивные сигналы, относящихся к 12

различным атомам углерода, пять из которых четвертичные.

Полученные бис-α-дикетоны III(а, б) были использованы для синтеза ПФХ (IV) в соответствии со схемой (2):



где R = H (IVa, IVв) и R = NO<sub>2</sub> (IVб).

Синтез ПФХ проводили в *m*-крезоле в течение 1 ч при 25°С, далее температуру реакционной смеси поднимали до 160°С и выдерживали в этих условиях еще 5 ч. Процесс протекал

в гомогенных условиях и позволил синтезировать полимеры с относительно высокой приведенной вязкостью растворов ( $\eta_{пр} = 0.79-0.92$  дл/г).

**Таблица 2.** Спектральные характеристики промежуточных соединений I–III

Соединение	$\nu$ , см <sup>-1</sup> , ИК	$\delta$ , м. д.	
		ЯМР <sup>1</sup> H	ЯМР <sup>13</sup> C
Ia	1071 (Ar–Br), 1283 (Ar–N)	7.34 (д, 4H); 7.28 (т, 2H); 7.06 (м, 3H); 6.94 (д, 4H)	147.41 (C); 146.81 (C); 114.30 (C); 132.10 (CH); 129.40 (CH); 124.80 (CH); 124.50 (CH); 123.40 (CH)
Iб	1059 (Ar–Br), 1274 (Ar–N)	8.04 (д, 2H); 7.46 (д, 4H); 7.02 (д, 4H); 6.95 (д, 2H)	153.42 (C); 144.19 (C); 139.90(C); 114.30 (C); 132.10 (CH); 125.70 (CH); 125.00 (CH); 124.80 (CH)
IIa	2205 (C≡C)	7.67–7.63 (м, 4H); 7.56–7.51 (м, 4H); 7.47–7.36 (м, 8H); 7.25–7.08 (м, 7H)	89.83 (C≡C); 89.36 (C≡C); 117.37 (C); 123.70 (C); 146.84 (C); 147.38 (C); 122.89 (CH); 123.52 (CH); 125.67 (CH); 128.27 (CH); 128.57 (CH); 129.82 (CH); 131.73 (CH); 132.60 (CH); 132.93 (CH)
IIб	2218 (C≡C)	8.09–8.05 (м, 2H); 7.52–7.45 (м, 8H); 7.35–7.33 (м, 4H); 7.13–6.93 (м, 8H)	155.32 (C); 148.12 (C); 139.90 (C); 123.40 (C); 114.35 (C); 89.47 (≡); 89.78 (≡); 133.05 (CH); 131.65 (CH); 128.60 (CH); 128.20 (CH); 125.70 (CH); 125.0 (CH); 123.77 (CH)
IIIa	1674 (C=O)	7.97 (д, 4H); 7.85 (д, 4H); 7.64 (т, 2H); 7.50 (т, 4H); 7.36 (т, 2H); 7.25 (т, 1H); 7.15 (т, 6H)	194.49 (CO); 192.54 (CO); 151.97(C); 144.92 (C); 132.96 (C); 127.40 (C); 134.71 (CH); 131.54 (CH); 130.11(CH); 129.83 (CH); 128.87 (CH); 127.12 (CH); 126.53 (CH); 122.45 (CH)
IIIб	1659 (C=O)	8.16 (д, 2H); 7.98–7.93 (м, 8H); 7.67 (т, 2H); 7.52 (т, 4H); 7.20 (д, 6H)	194.03 (CO); 192.36 (CO); 151.0 (C); 150.86 (C); 143.64 (C); 132.74 (C); 129.26 (C); 134.96 (CH); 131.86 (CH); 129.87 (CH); 128.97 (CH); 125.55 (CH); 124.51 (CH); 123.96 (CH)

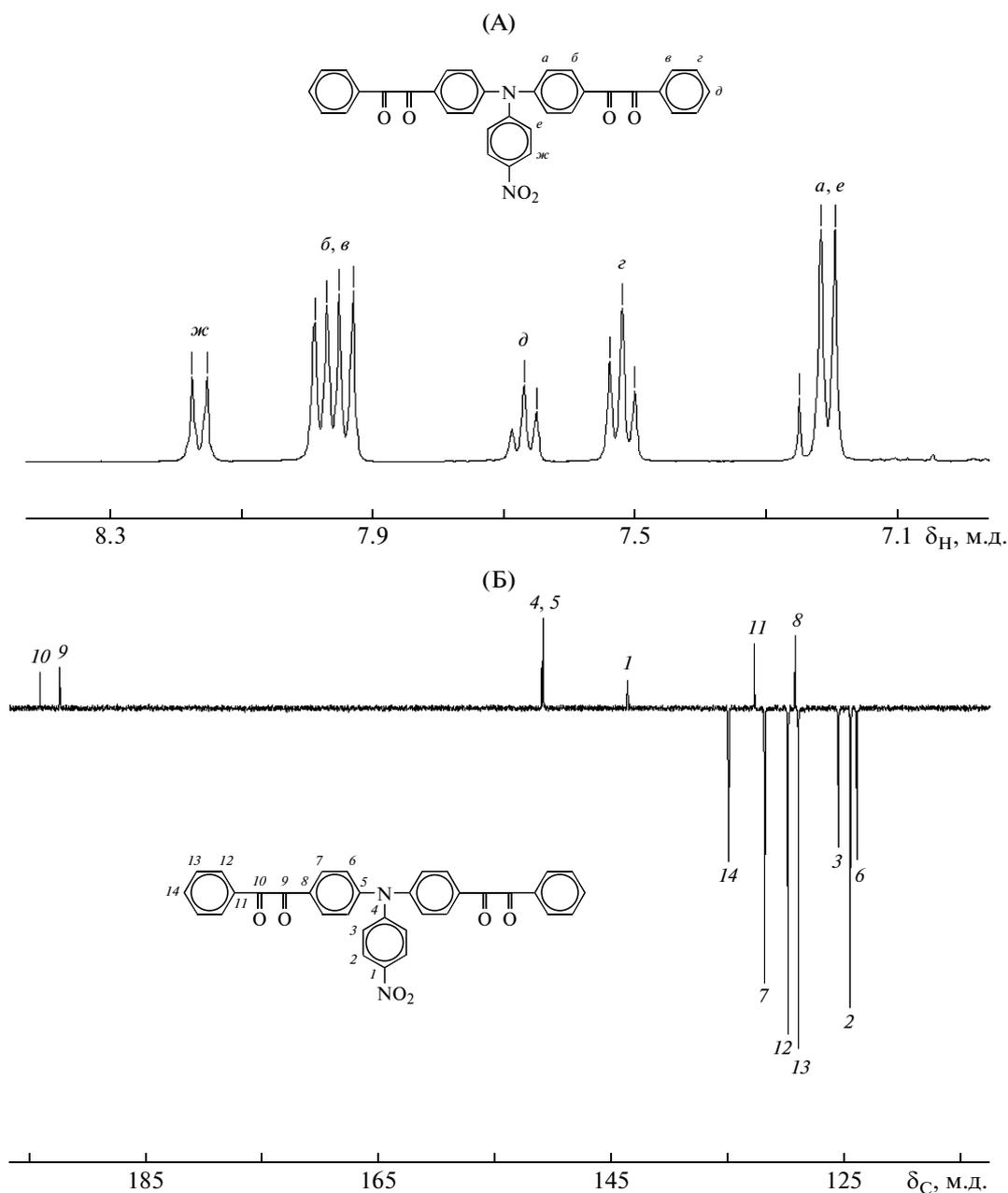
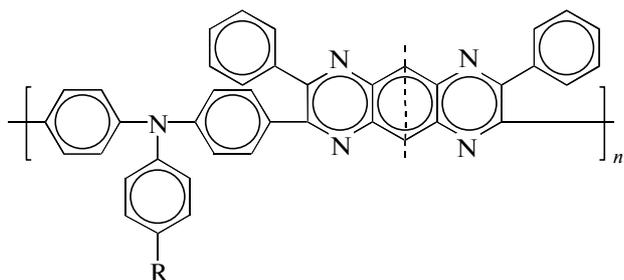


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (А) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (Б) соединения IIIб.

Строение полимеров IV подтверждено данными ИК-фурье-спектроскопии. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения в области  $1640\text{--}1645\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей  $\text{CN}$  в хиноксалиновых циклах, и отсутствуют полосы поглощения в области  $1660\text{--}1680$  и  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям групп  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_2$  исходных соединений. Термические свойства полимеров IV исследованы методами ДСК и ТГА. Температура стеклования ПФХ, найденная из кривых

ДСК, лежит в области  $224\text{--}315^\circ\text{C}$ . Температура 10%-ной потери массы, определенная методом ТГА в атмосфере аргона и на воздухе, находится в диапазоне  $420\text{--}577$  и  $414\text{--}550^\circ\text{C}$  соответственно. Из данных табл. 3 следует, что при введении в аминую компоненту боковых алифатических групп понижается температура стеклования и разложения полимеров. Хорошая растворимость ПФХ в апротонных растворителях позволила получить из их растворов пленки (30 мкм) с прочностью на разрыв  $\sigma = 85\text{--}95\text{ МПа}$  и относительным удлинением при разрыве  $\varepsilon = 8\text{--}10\%$ .

Таблица 3. Некоторые характеристики ПФХ общей формулы



Полимер	-R		$\eta_{пр}$ ( <i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C	$T_{10\%}^*$ , °C (ТГА, $\Delta T = 20$ град/мин)	Свойства пленок при растяжении	
						$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
IVa	H		0.81	308	$\frac{550}{577}$	95	8
IVб	NO <sub>2</sub>		0.92	315	$\frac{507}{529}$	90	8
IVв	H		0.79	224	$\frac{414}{420}$	85	10

\* В числителе – на воздухе, в знаменателе – в аргоне.

Таблица 4. Некоторые оптические и электрохимические свойства полимеров IV

Полимер	$\lambda_{\max}^{абс}$ , нм	$\lambda_{\max}^{фл}$ , нм	$\lambda_{нач}$ , нм	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	$E^{опт}$ , эВ	$E_{1/2}$ , эВ
IVa	$\frac{435}{432}$	$\frac{535}{530}$	495	5.40	2.89	2.51	1.04
IVб	$\frac{410}{405}$	$\frac{600}{560}$	482	5.61	3.04	2.57	1.25
IVв	$\frac{450}{445}$	$\frac{535}{533}$	510	5.28	2.85	2.43	0.92

Примечание. В числителе даны значения максимумов спектров поглощения и люминесценции в хлороформе ( $c = 10^{-4}$  моль/л), в знаменателе – тонких пленок. ВЗМО и НВМО – высшие занятые и низшие вакантные молекулярные орбитали полимеров ( $НВМО = ВЗМО - E^{опт}$ ).  $E^{опт} = 1240/\lambda_{нач}$ .

Оптические свойства ПФХ были исследованы с помощью ультрафиолетовой, видимой и фотолюминесцентной спектроскопии. Результаты спектральных данных представлены в табл. 4, а соответствующие спектры поглощения и флуо-

ресценции ПФХ в растворе и тонких пленках показаны на рис. 2. Спектры поглощения сопряженных полимеров обнаруживают сильную абсорбцию с максимумами поглощения в растворе и тонких пленках в области 410–450 и

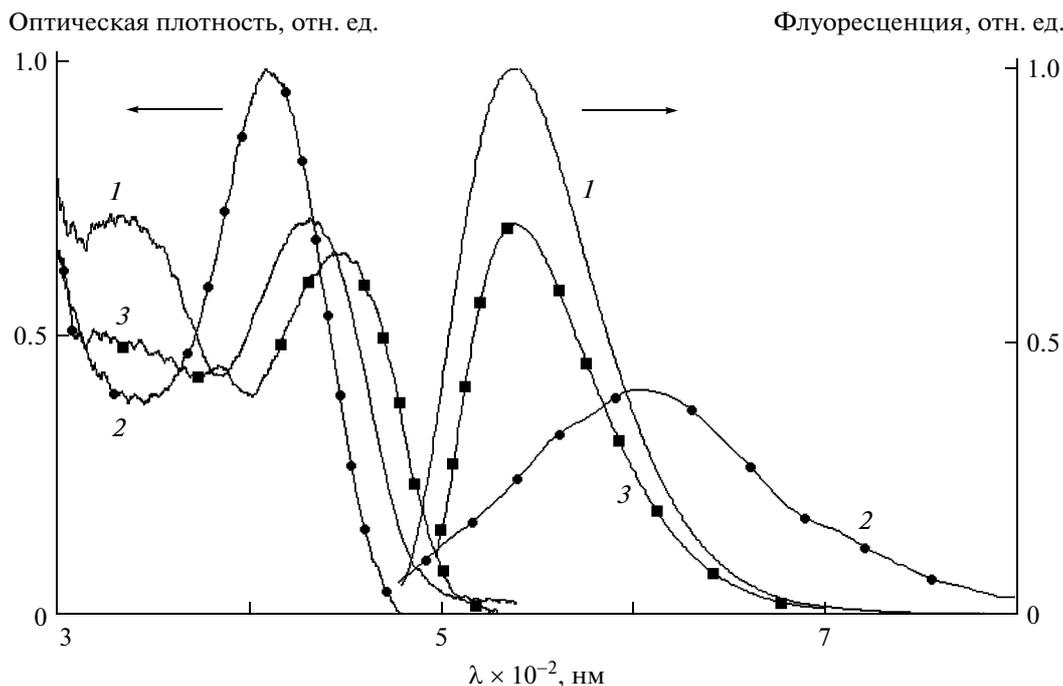


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции полимеров IVa (1), IVb (2), IVc (3) в хлороформе ( $c = 10^{-4}$  моль/л).

405–445 нм, а максимумы спектров флуоресценции в тех же условиях находятся в области 535–600 и 530–560 нм соответственно. Электрохимические свойства полимеров исследовали с помощью циклической вольтамперметрии. Результаты электрохимических исследований приведены в табл. 4. Все полимеры обладают обратимыми, или частично обратимыми окислительно-восстановительными свойствами благодаря высокой электроактивности полимеров и обнаруживают редокс-пару в области  $E_{1/2} = 0.92$ – $1.25$  эВ. Типичные циклические вольтамперограммы для полимеров IVa и IVb приведены на рис. 3. ПФХ IVa обнаруживает одну обратимую окислительно-восстановительную пару при  $E_{1/2} = 1.04$  В (рис. 3а), которую приписывают катион-радикалу  $R_1$  при удалении электрона от атома азота трифениламинового фрагмента. Образование подобных катион-радикалов было идентифицировано с помощью ЭПР [12]. Ширину энергии запрещенной зоны ( $E_{opt}$ ), энергии ВЗМО и НВМО полимеров определяли из потенциала полуволны ( $E_{1/2}$ ) и  $\lambda_{нач}^{abc}$  спектра поглощения пленок (табл. 4). В частности, для полимера IVa

$$E_{ВЗМО}^{B3MO} = E_{(Fc/Fc+ \text{ вак})} - E_{1/2, (Fc/Fc+)} + E_{1/2}^{ok} = 5.40 \text{ эВ},$$

где  $E_{Fc/Fc+ \text{ вак}} = 4.8$  эВ ( $E_{(Fc/Fc+)}^{B3MO}$  стандарт в вакууме);  $E_{1/2, (Fc/Fc+)} = 0.44$  эВ (внешний редокс-стандарт);  $E_{1/2}^{ok} = 1.04$  эВ (полимер IVa).

Из сопоставления электрохимических данных (табл. 4) обнаружено, что полимер IVb ( $E_{1/2} = 0.92$  эВ) легче окисляется по сравнению с полимерами IVa ( $E_{1/2} = 1.04$  В) и IVb ( $E_{1/2} = 1.25$  эВ). По-видимому, введение электронодонорных групп понижает окислительный потенциал электроактивных полимеров.

Электрохромные свойства тонких пленок ПФХ изучали с помощью оптически прозрачного тонкослойного электрода, соединенного с UV-VIS-спектрометром. Типичные электрохромные спектры поглощения полимера IVb и IVc, записанные при различных потенциалах, представлены на рис. 4А и 4Б. При увеличении приложенного потенциала от 0 до 1.9 В в процессе окисления интенсивность характеристического пика при 410 нм, принадлежащего нейтральной форме ПФХ IVb, постепенно уменьшается и сдвигается до 391 нм, в то время как при 860 нм появляется широкий сигнал, который растет постепенно по мере увеличения приложенного потенциала благодаря образованию стабильного катион-радикала, приписываемого фрагменту триариламина. При этом

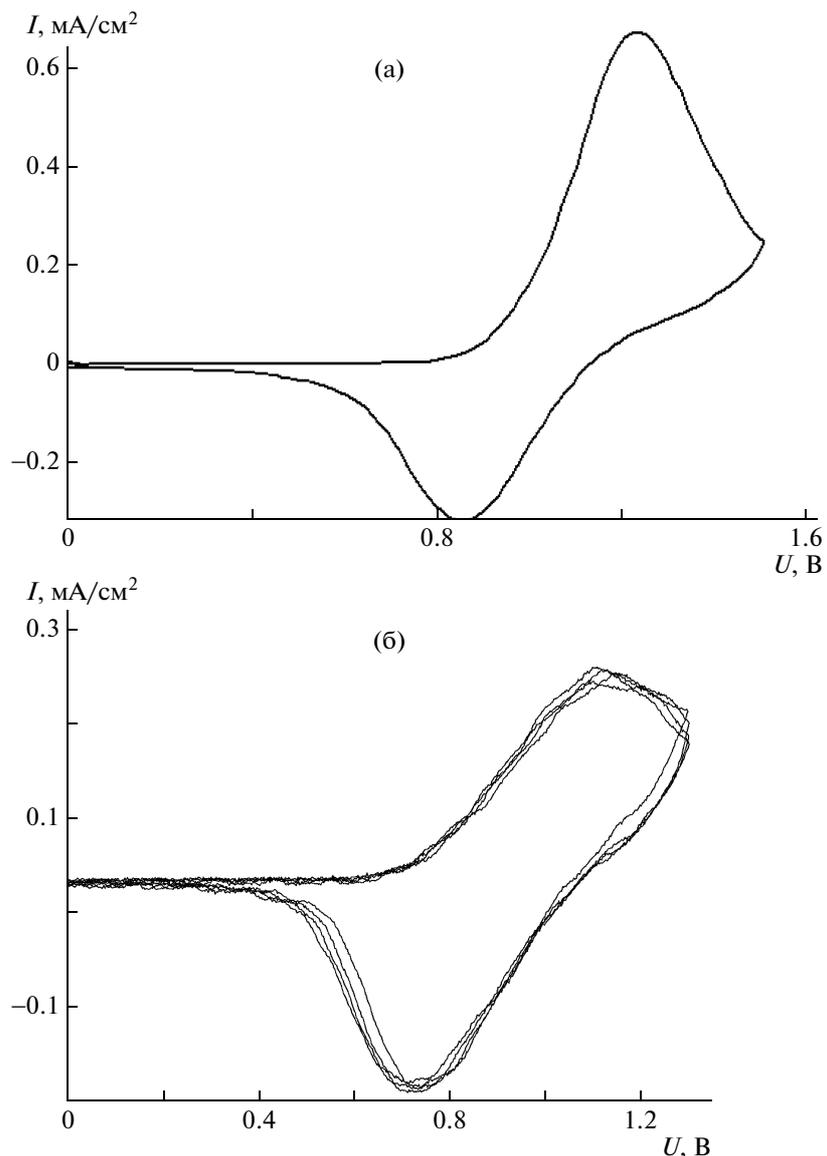
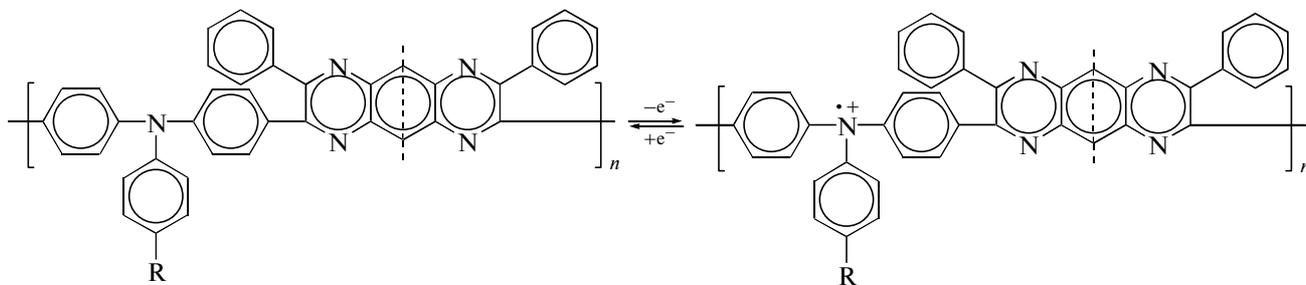


Рис. 3. Циклические вольтаммограммы ПФХ IVa (а) и IVб (б) в 0.1 М растворе тетрабутиламмоний перхлорат/ацетонитрил при скорости сканирования 50 мВ/с.

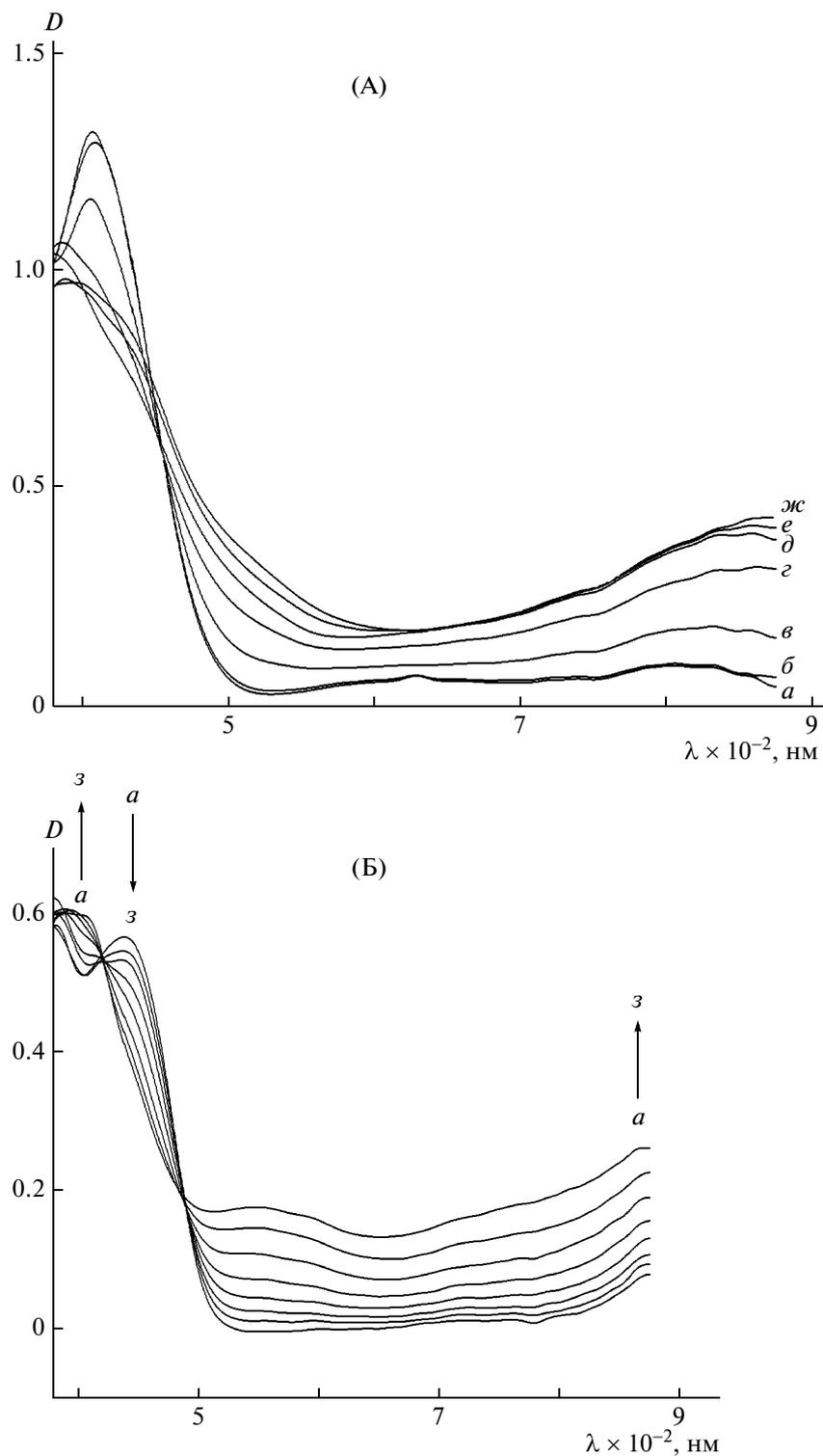
цвет пленки меняется от желтого (нейтральная форма) до бордово-красного (окисленная форма).

Путь анодного окисления полимера IVб представлен схемой



Время переключения цвета (время окрашивания) оценивается с помощью ступенчатого

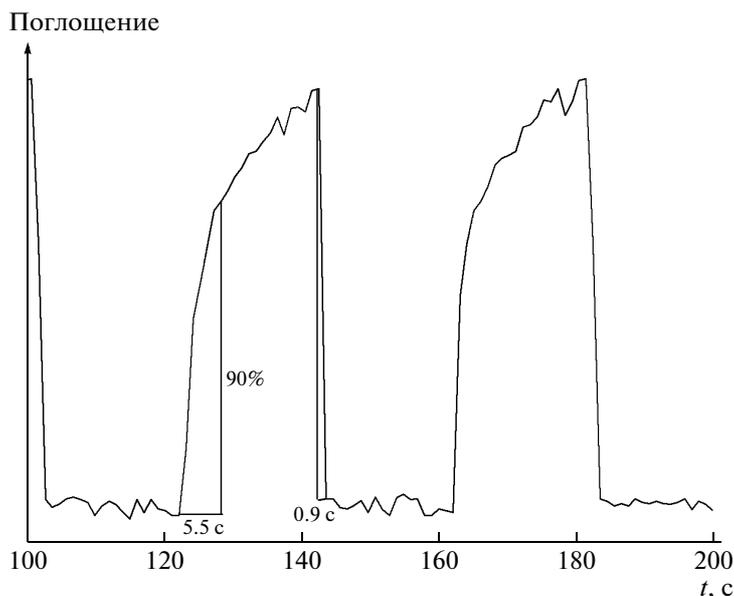
потенциала и профиля поглощения (рис. 5) как время, необходимое для достижения 90%-ного



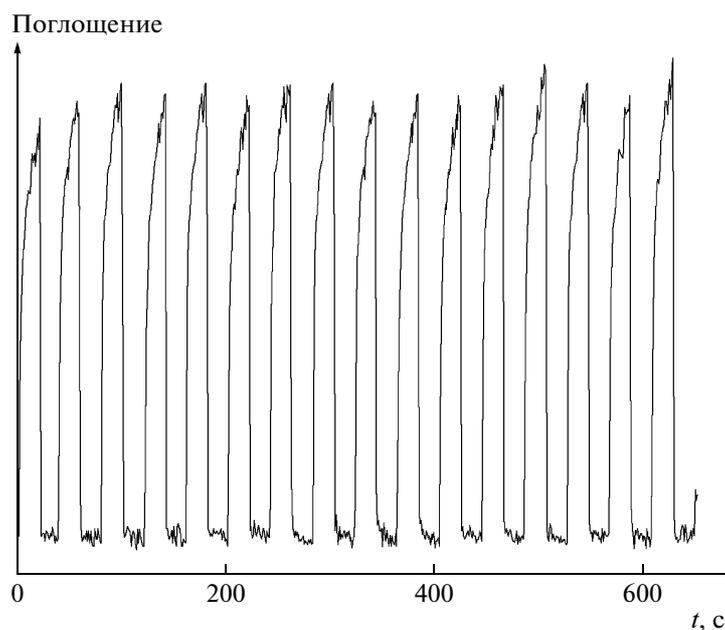
**Рис. 4.** Электронные спектры поглощения ПФХ IVa (А) и IVb (Б) в 0.1 М растворе тетрабутиламмоний перхлорат/ацетонитрил (относительно Ag/AgCl) при различных значениях потенциала  $B$ . А:  $B = 0$  (а), 1.0 (б), 1.2 (в), 1.3 (г), 1.5 (д), 1.7 (е) и 1.9 (ж); Б:  $B = 0$  (а), 0.9 (б), 0.95 (в), 1.0 (г), 1.05 (д), 1.1 (е), 1.15 (ж) и 1.20 (з).

изменения полного поглощения после приложения потенциала. Так, для полимера IVb ( $\lambda = 800$  нм) требуется 5.5 с при 1.1 В для переключе-

ния цвета и 0.9 с для обесцвечивания. Наблюдаемые UV-VIS абсорбционные изменения в полимерах являются полностью обратимыми



**Рис. 5.** Вычисление времени оптического переключения полимера IVb на длине волны 800 нм при приложении потенциала ( $0 \rightleftharpoons 1.1$  В).



**Рис. 6.** Потенциальная шаговая абсорбметрия полимера IVb при ступенчатой подаче напряжения ( $0 \rightleftharpoons 1.1$  В) при длине волны 800 нм в 0.1 М растворе тетрабутиламмоний перхлората/ацетонитрил с периодом 20 с.

процессами и связаны с сильным изменением цвета.

Благодаря хорошей адгезии между полимерной пленкой и поверхностью ИТО электрода после 15 непрерывных циклов ПФХ обнаруживают высокую стабильность и обратимость электрохромных характеристик (рис. 6).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра “Perkin Elmer 1720-X”. Кривые ТГА и ДСК

снимали на приборах “Perkin Elmer TGA-7” и “Perkin Elmer DSC-7” при скорости нагревания 10 град/мин. Спектры поглощения в диапазоне 190–900 нм регистрировали на спектрофотометре “Varian Cary 50”. Источник возбуждающего излучения – ксеноновая лампа L8253, входящая в состав блока излучателя с волоконно-оптическим выводом излучения “Hamamatsu LC-4”. Спектры флуоресценции регистрировали с помощью спектрофотометра “Cary Eclipse”. Измерения циклической вольтамметрии проводили на потенциостате-гальваностате IPC PRO “Эконикс” по стандартной трехэлектродной схеме в атмосфере аргона. Рабочим образцом служили пленки исследуемых полимеров, нанесенные на поверхность стекла с покрытием ИТО. В качестве электрода сравнения использовали AgCl электрод, противоэлектродом служил платиновый электрод. Скорость сканирования 50 мВ/с. Пленки исследуемых полимеров получали с помощью центрифуги. Субстратом служило стекло с покрытием ИТО (сопротивление 6–15 Ом/см<sup>2</sup>). Раствор полимера (10 мг/мл в ДМФА) наносили на подложку, закрепленную на вращающейся (1000 об/мин) платформе. Толщина полученных пленок составляла около 100 нм.

**Бис-(4-бромфенил)фениламин (Ia).** В двугорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали 12.27 г (50 ммоль) трифениламина, 17.80 г (100 ммоль) N-бромсукцинимид и 250 мл свежеперегнанного ДМФА. Реакционную смесь перемешивали два дня при комнатной температуре. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный вязкий раствор выливали в воду, экстрагировали хлористым метиленом и высушивали безводным сульфатом магния. Растворитель упаривали. Полученную вязкую жидкость очищали колоночной хроматографией (этилацетат : гексан = 1 : 10). Выход 19.75 г (98%).

**Бис-(4-фенилэтинил)фениламин (IIa).** В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой и вводом для аргона, помещали 13.47 г (33.41 ммоль) соединения I, 6.82 г (66.82 ммоль) фенилацетилена, 0.4 г трифенилфосфина, 0.3 г (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, 0.3 г CuI и 250 мл триэтиламина после чего реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона 10 ч. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток кристаллизовали из гексана. Выход 11.30 г (76%).

**Бис-(4-фенилглиоксалил)фениламин (IIIa).** В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 7.57 г (17 ммоль) соединения II, 11.56 г (73.15 ммоль) перманганата калия, 14.17 мл воды, 5.3 мл уксусной кислоты, 350 мл ацетона и кипятили 2.5 ч. В ходе реакции обильно выделялся черный осадок MnO<sub>2</sub>. После завершения реакции осадок отфильтровывали и промывали дважды ацетоном. Затем из фильтрата отгоняли растворитель на роторном испарителе. Остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили и кристаллизовали из гептана, получая ярко-желтые кристаллы. Выход 8.39 г (96.8%).

**Бис-(4-бромфенил)(4'-нитрофенил)амин (Iб)** синтезировали аналогично соединению Ia, начиная от (4-нитрофенил)дифениламина. Получили ярко-оранжевые кристаллы. Выход 21.43 г (95.7%).

**Бис-(4-фенилэтинил)(4-нитрофенил)амин (IIб)** синтезировали аналогично соединению IIa, начиная от бис-(4-бромфенил)(4'-нитрофенил)амин. Получили ярко-оранжевые кристаллы. Выход 11.67 г (71.3%).

**Бис-(4-фенилглиоксалил)(4-нитрофенил)амин (IIIб)** синтезировали аналогично соединению IIIa, начиная от бис-(4-фенилэтинил)(4-нитрофенил)амин IIб. Выход 8.96 г (95.1%).

**Синтез полифенилхиноксалина IVa.** В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 0.2143 г (1 ммоль) 3,3',4,4'-тетрааминодифенила, 0.5096 г (1 ммоль) бис-α-дикетона IIIa и 2.5 мл *m*-крезола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 2 ч, далее температуру поднимали до 170°C и нагревали в этих условиях 5 ч. Затем раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток ацетона. Осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C. Приведенная вязкость ПФХ IVa составила 0.81 дл/г в *m*-крезоле при концентрации 0.5 г/дл и 25°C. Аналогично синтезировали ПФХ IVб и ПФХ IVв, характеристики которых приведены в табл. 4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beaujuge P., Reynolds J.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 268.
2. *Han-Yu Wu, Kun-Li Wang, Der-Jang Liaw, Kueir-Rarn Lee, Juin-Yin Lai* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. № 7. P. 1469.

3. *Yu W., Pei J., Huang W., Heeger A.* // *Chem. Commun.* 2000. V. 8. P. 681.
4. *Beaupre S., Dumas J., Leclerc M.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 17. P. 4011.
5. *Liou G., Lin H.* // *Macromolecules.* 2005. V. 42. № 1. P. 125.
6. *Liou G., Chang Ch.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 5. P. 1667.
7. *Yen H., Liou G.* // *Organic Electronics.* 2010. V. 11. № 2. P. 299.
8. *Cheng S., Hsiao S., Su T., Liou G.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 2. P. 307.
9. *Ogino K., Kanagae A., Yamagushi R., Sato H., Kurtaja J.* // *Macromol. Rapid. Commun.* 1999. V. 20. № 2. P. 103.
10. *Jung S.H., Suh D.H., Cho H.N.* // *Polym. Bull.* 2003. V. 50. № 4. P. 251.
11. *Zhan X., Liu Y., Wu X., Wang Sh., Zhu D.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 7. P. 2529.
12. *Gerson F., Scholz M., Hansen H., Uebelhart P.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1995. P. 215.