

*На правах рукописи*

**ГОЙХМАН**  
**Михаил Яковлевич**

**ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЬ С БЕНЗАЗИНОВЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ**  
**ИЗАТИНА**

**Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**доктора химических наук**

**Санкт-Петербург**  
**2010**

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте высокомолекулярных соединений РАН.

Научный консультант

доктор химических наук, профессор **Владислав Владимирович  
Кудрявцев**

Официальные оппоненты:

Член-корреспондент РАН

Доктор химических наук, профессор **Сергей Степанович Иванчев**

Доктор химических наук, профессор **Яков Семенович Выгодский**

Доктор химических наук, профессор **Николай Алексеевич Лавров**

*Ведущая организация: **Учреждение Российской академии наук  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.  
Ениколопова РАН***

Защита диссертации состоится 22 апреля 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 при Учреждении Российской академии наук Институте высокомолекулярных соединений РАН по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр., 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института высокомолекулярных соединений РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » 2010 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

к. ф.-м. н.

Н.А. Долотова

Прогресс в новых областях науки и технологии, создание изделий с требуемыми характеристиками, переход от традиционных материалов к использованию новых, многофункциональных, могут быть достигнуты путем создания материалов с варьируемым комплексом свойств. К таким материалам можно отнести, прежде всего, полимеры, поскольку их свойства, в первую очередь, связаны с химическим составом, строением и размером макромолекул. Не менее существенными факторами являются форма макромолекул, их конформация и упаковка от которых также зависят как физические свойства, так и химическое поведение полимеров.

Для того чтобы полимеры, как особый класс соединений со специфическими свойствами, могли занять те позиции, где в настоящее время применяются традиционные материалы, они должны обладать тепло- и термостойкостью, высокой прочностью, повышенной износостойкостью, химической и радиационной стойкостью и другими качествами, которые необходимы для материалов, применяющихся в авиационной и космической технике, машиностроении, электротехнике и микроэлектронике и других отраслях промышленности. В связи с развитием современной техники требования к подобным полимерным материалам резко возросли, поэтому, в настоящее время, исследования направлены на поиск способов получения новых, многофункциональных полимеров, обладающих широким дополнительным комплексом свойств (оптические, электрохимические, транспортные, электромагнитные). Разработка способов получения полимерных материалов с новым комплексом свойств ведется в различных направлениях, одним из которых является модификация известных полимеров, позволяющая изменять первоначальные свойства полимеров и тем самым получать новые материалы. Другое направление связано с синтезом новых мономеров, их последующим использованием в полимеризации или поликонденсации и проведением реакций в цепях полимеров (реакции ковалентного или координационного связывания).

Среди известных термостойких полимеров-полигетероариленов наиболее изученными и технически востребованными являются полимеры класса полиимидов, содержащие конденсированные пятичленные азотистые (1,3-диоксобензпиррольные) гетероциклы. Многообразие свойств полигетероариленов связано со структурой макромолекул и их способностью к самоорганизации, поэтому наиболее перспективным направлением в области синтеза новых подобных функциональных полимеров представляется путь варьирования строения цепей полигетероариленов за счет введения в них циклических азотсодержащих шестичленных фрагментов методами поликонденсации. Известные из

литературы данные о синтезе, структуре и свойствах полимеров, включающих шестичленные азотсодержащие гетероциклы (бензрипиридовые и бензазиновые), крайне ограничены, следовательно, в этом направлении требуется проведение систематических исследований. Полимеры и сополимеры метакрилового ряда приобретают нелинейные оптические свойства путем включения в их состав боковых хромофорных групп, содержащих шестичленные азотистые гетероциклы (стирилхинолиновые звенья). Введение в сополимеры метакрилата с винилкарбазолом звеньев-лигандов, способных к комплексообразованию с ионами редкоземельных металлов, определяет появление фотолюминесцентных свойств, а включение радикалов красителей в полиамидоимиды способствует возникновению нелинейных оптических свойств. Решение подобных задач требует привлечения фундаментальных исследований, в том числе из области органической химии. Разнообразие функциональных свойств полимеров может быть достигнуто путем использования вполне доступного и хорошо изученного органического вещества – изатина (1-Н-индол-2,3-диона) и реакций превращения и расширения заключенного в нем азотистого гетероцикла (образование гетероциклических соединений – хинолинов, индолов, бензоксазинов и др.). Многообразие реакций с участием изатина открывает путь к синтезу новых мономеров, хромофоров, лигандов и далее к получению форполимеров и целевых функциональных полимеров. Ранее в литературе подобный подход не обсуждался.

**Актуальность настоящей работы** определяется необходимостью развития способов получения новых функциональных полимеров, сочетающих характерные свойства традиционных классов полимеров (полигетероариленов, полиметакрилатов) с рядом новых функциональных свойств, и получения фундаментальных представлений о связи состава и структурной организации полимеров с этими свойствами.

**Цель работы** состояла в разработке научных основ целенаправленного синтеза новых функциональных полимеров, с бензазиновыми циклами (на основе изатина) в цепях или в боковых группах, сочетающих хорошие термические, деформационно-прочностные свойства, а также растворимость, с новыми функциональными свойствами, такими как способность к комплексообразованию с атомами переходных и редкоземельных металлов, светочувствительность, фотолюминесцентные, нелинейные оптические, окислительно-восстановительные и транспортные свойства.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Исследованы возможности использования изатина в качестве базового вещества для получения мономеров (бисантраниловые кислоты, 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота), лигандов (2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновая кислота), а также хромофоров стирилхинолилового ряда (производные 2-стирилхинолил-4-карбоновой кислоты) и разработаны способы целенаправленного синтеза полигетероариленов, содержащих в основных цепях имидные, бихинолиловые, бензоксазиновые и антраниламидные звенья в различном сочетании.
- Изучены процессы комплексообразования лигандов (бихинолиловые, антраниламидные звенья), содержащихся в основной цепи полимеров, с ионами Cu(I), Ru(II), Tb(III) и осуществлен синтез семейства металл-полимерных комплексов.
- На основе сополимера N-винилкарбазола с метакрилоилгидразидом пиридилцинхониновой кислоты разработан метод синтеза металл-полимерного комплекса, включающего ионы Eu(III).
- Исследовано влияние химического строения металл-полимерных комплексов на уровень их деформационно-прочностных, термических, оптических, электрофизических, электрохимических и транспортных свойств.
- Оптимизирован синтез замещенных стирилхинолиновых кислот, позволивший использовать их в качестве нелинейных оптических хромофоров при введении в цепи полиглицидилметакрилата.
- Разработан метод синтеза эфиров полиамидокислот – форполимеров полибензоксазинов – путем реакций их карбоксильных групп с глицидилметакрилатом и изучены светочувствительные свойства полимеров как основы негативных фоторезистов.
- Разработан способ получения глицидиловых эфиров ряда азокрасителей, исследованы реакции этерификации в цепях карбоксилсодержащего полиамидоимида и изучены нелинейные оптические свойства модифицированных полиамидоимидов.

#### **Научная новизна работы:**

- Впервые сформулированы научные основы получения полигетероариленов с новыми функциональными свойствами, заключающиеся в том, что придание этих свойств полигетероариленам достигается за счет введения в них циклических шестичленных азотсодержащих фрагментов при использовании изатина в качестве базового соединения.

- Разработаны методы синтеза новых бихинолилсодержащих полимеров (полибензоксазионов и полибензоксазинонимидов, включая соответствующие форполимеры) на основе метилен-бис-антраниловой и 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислот, а также сополимеров винилового ряда, содержащих боковые стирилхинолиновые и пиридилхинолиновые группы.
- Впервые получены полимеры, содержащие в своей структуре координационно-связанные с лигандами ионы переходных (Cu(I), Ru(II)) и редкоземельных (Tb(III) и Eu(III)) металлов и выявлены основные факторы, влияющие на комплексообразование.
- Установлено влияние природы металлических центров, а также архитектуры узлов, образованных комплексами в цепях, на механические, термические, оптические, транспортные и электрохимические свойства металл-полимерных комплексов.
- Разработан метод синтеза новых хромофоров – замещенных стирилхинолиновых карбоновых (цинхониновых) кислот, и впервые осуществлено ковалентное присоединение хромофоров к сополимерам метилметакрилата, содержащим боковые эпоксидные группы; разработан метод ковалентного присоединения глицидиловых эфиров азокрасителей к полимерам с боковыми карбоксильными группами.
- Установлена зависимость нелинейных оптических свойств хромофорсодержащих полимеров от строения полимерной цепи (полиамидоимиды, сополиметакрилаты), содержания хромофорных групп и степени их ориентации в поле коронного разряда.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что в ней разработаны методы получения новых термостойких и гидролитически стабильных хромофорсодержащих полимеров, полимеров-лигандов и металл-полимерных комплексов, сочетающих высокий уровень термических и прочностных характеристик с фотофизическими, электрокаталитическими и транспортными свойствами. Показана перспективность полученных полимеров для их использования в качестве нелинейных оптических сред в лазерных технологиях, светоизлучающих материалов для органических светодиодов, электрокаталитически активных покрытий углеродных электродов в устройствах электрохимического окисления органических соединений, а также при получении материалов для газоразделительных и пермеационных мембран.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Изатин и его производные являются эффективными базовыми соединениями для получения мономеров (бис-антраниловых кислот, 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты) и исходных соединений 2-(2-пиридил)-цинхониновой кислоты, 2-стирилхинолиновых кислот) в синтезе полигетероариленов с бензазиновыми группами.
- Использование полимеров с бихинолиловыми, пиридилхинолиновыми и антраниламидными звеньями для синтеза металл-полимерных комплексов с Cu(I), Ru(II), Tb(III) и Eu(III), включая прием молекулярной сборки в случае Ru(II) и Eu(III), позволяет осуществлять направленное регулирование оптических, транспортных и электрокаталитических свойств металл-полимерных комплексов.
- Архитектура координационных центров (узлов) синтезированных металл-полимерных комплексов определяет образование сшитых полимерных систем в случаях комплексов Cu(I) и Tb(III) и линейных полимерных систем в случае комплексов Ru(II) и Eu(III), что в свою очередь оказывает влияние на их деформационно-прочностные, люминесцентные и электрокаталитические свойства.
- Бихинолиловые звенья в основной цепи полимеров обладают более высокой комплексообразующей активностью по отношению к ионам Tb(III) по сравнению с антраниламидными звеньями. Имидные и бихинолиловые звенья в таких полимерах гасят люминесценцию.
- При комплексообразовании ионов Tb(III) с форполимерами бензоксазионов, полученными на основе хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот, а также ионов Eu(III) с сополимерами винилового ряда, содержащими в качестве лигандов боковые (2-пиридил)-хинолиновые и трис-( $\beta$ -дикетонатные) группы, образуются металл-полимерные комплексы с ярко выраженными люминесцентными свойствами.
- Реакции полимераналогичных превращений со-(полиметилметакрилат)-(полиглицидилметакрилат)ов в присутствии хромофоров стирилхинолинового ряда, обладающих протяженной цепью сопряжения и реакционноспособной карбоксильной группой, приводят к получению полимеров с нелинейными оптическими свойствами второго порядка.
- Нелинейные оптические полимеры можно получать на основе полиамидоимидов с карбоксильными боковыми группами, используя азохромофоры, модифицированные эпоксидными группами. Использование глицидилметакрилата в реакции с форполимерами полибензоксазионидами и карбоксилсодержащими полиамидоимидами позволяет

получить светочувствительные полимеры, сшивающиеся под действием УФ-облучения.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на следующих российских и международных конференциях: International Symposium "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation" (Saint-Petersburg, Russia, 1999), Второй Всероссийский Каргинский симпозиум "Химия и физика полимеров в начале XXI века" (Черноголовка, Россия, 2000 г.), X Международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (Казань, Россия, 2001), IX Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" (Уфа, Казань, 2002), Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, Россия, 2002 г.), 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" (Saint-Petersburg, Russia, 2002, 2005), X Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" (Казань, Москва, 2003 г.), 10<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (Moscow, 2003), IX Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" (Уфа-Казань, Россия, 2002 г.), Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, Россия, 2002 г.), X Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" (Казань, Москва, 2003 г.), 4<sup>th</sup> International Youth Conference on Organic Synthesis "Modern Trends in Organic Synthesis and Problems of Chemical Education" (Saint-Petersburg, Russia, 2005), IV Всероссийская Каргинская конференция "Наука о полимерах – 21-му веку" (Москва, 2007), Международная научная конференция "Современные тенденции в химии полимеров" (Казахстан, Алматы, 2008 г.).

**Личный вклад** автора состоял в постановке целей и задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментов, исследовании свойств полимеров, а также в анализе, обобщении и интерпретации результатов, оформлении публикаций.

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 26 статей и 32 тезиса докладов, получен один патент РФ.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения; трех глав, включающих литературные обзоры; выводов; списка литературы (320 наименований) и приложения. Работа изложена на 303 страницах, содержит 21 таблицу, 75 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

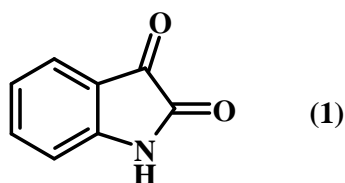
### **ГЛАВА 1. СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОИМИДОВ, ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОНОВ, ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОНИМИДОВ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ, ЭПОКСИДНЫМИ И БЕНЗПИРИДИНОВЫМИ ГРУППАМИ.**

#### **1.1. Синтез исходных соединений и мономеров.**

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что наиболее эффективным путем химической модификации полимеров является способ, основанный на проведении реакций в полимерных цепях, приводящих к ковалентному или координационному присоединению функциональных групп. В настоящей работе предложен нетривиальный и достаточно эффективный подход, предусматривающий синтез полимеров двух классов – полигетероариленов и сополимеров метакрилового ряда с высокоактивными функциональными группами (форполимеры), которые на последующих стадиях синтеза могут быть использованы для проведения реакций в цепях с целью получения металл-полимерных комплексов и полимеров, обладающих высокой светочувствительностью, фотолюминесцентными, нелинейными оптическими, окислительно-восстановительными и транспортными свойствами. Отличительная особенность полимеров состояла в том, что они были впервые синтезированы при использовании изатина и его производных.

#### **Изатин, как базовое соединение для получения основных мономеров и исходных соединений.**

Введение новых полимеров в практику возможно лишь в том случае, если их получение опирается на доступную сырьевую базу и является приемлемым с технологической точки зрения. В качестве базового соединения для получения основных мономеров, предназначенных для последующего синтеза полимеров с бензазиновыми группами, в настоящей работе было выбрано доступное и хорошо изученное органическое соединение – изатин (1-Н-индол-2,3-дион или 2,3-диоксобензпиррол) и его производные.

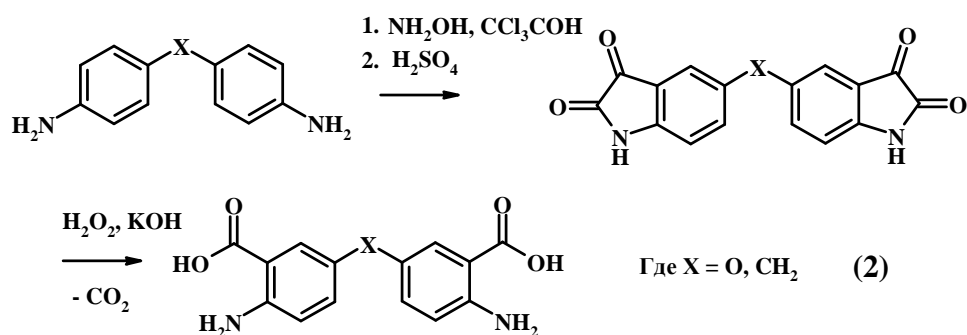


Изатин

Детальный анализ методов синтеза изатина и его свойств и показал, что из всего многообразия реакций с участием этого соединения для решения поставленных задач можно использовать процессы превращения и расширения азотистого гетероцикла, открывающие путь к получению соединений, выступающих в качестве новых мономеров для поликонденсации (бис-антраниловые кислоты, 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота), лигандов (2-(2-пиридил)-хинолил-4-карбоновая кислота), а также хромофоров стирилхинолилового ряда.

### Синтез бис-антраниловых кислот.

При синтезе полигетероариленов широко применяются бис-антраниловые кислоты, в частности, метилен-бис-антраниловая кислота, 5,5'-окси-бис-антраниловая кислота, 5,5'-бис-антраниловая кислота и другие. Для синтеза бис-антраниловых кислот был предложен новый подход с использованием химии изатина, который предотвращал образование смеси изомерных продуктов. При использовании ряда диаминов (4,4' - диаминодифенилметана, 4,4' - диаминодифенилового эфира) по реакции Зандмейера был осуществлен синтез бис-изатинов, которые далее были окислены перекисью водорода до бис-антраниловых кислот:



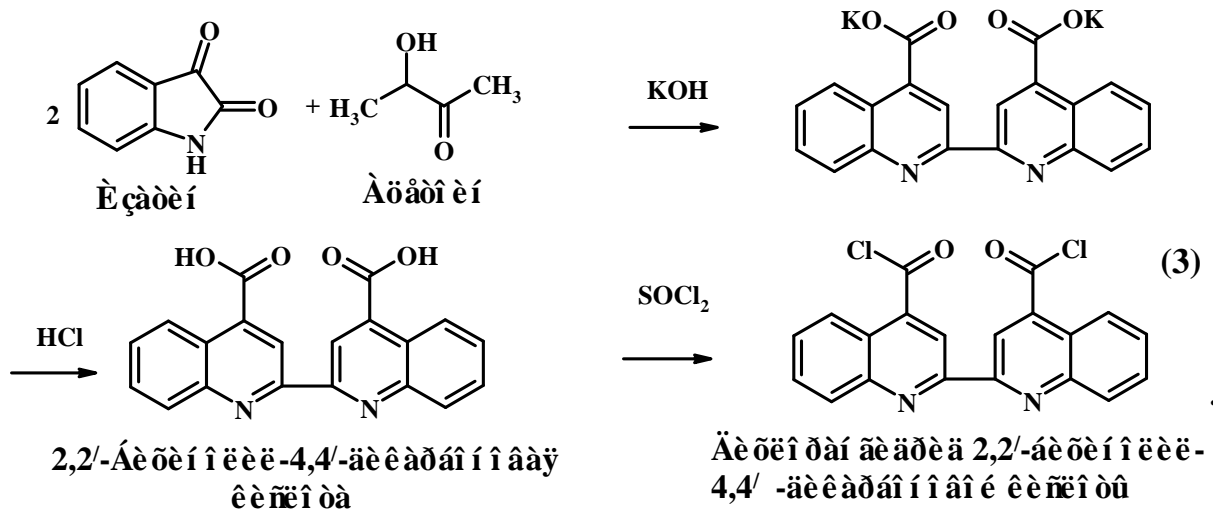
### Синтез хинолин-карбоновых кислот и их производных.

Анализ литературы показал, что способность к комплексообразованию бихинолила несколько ограничена (например, по сравнению с бипиридилем), поскольку атомы водорода в положении 8 и 8' в молекуле бихинолила в некоторых случаях препятствуют комплексообразованию. Однако, несмотря на это бихинолил образует устойчивые комплексы с Cu(I), Ru(III), Ru(II), Os(III), Rh(III), Pt(III), Co(II) и др.

Имеется обширная литература, посвященная методам синтеза мономеров для поликонденсации, содержащих звенья 2,2'-бипиридила и 2,2'-бихинолила. Наиболее целесообразным методом для получения бифункциональных бихинолилсодержащих мономеров признан синтез 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновых кислот из изатина или его производных.

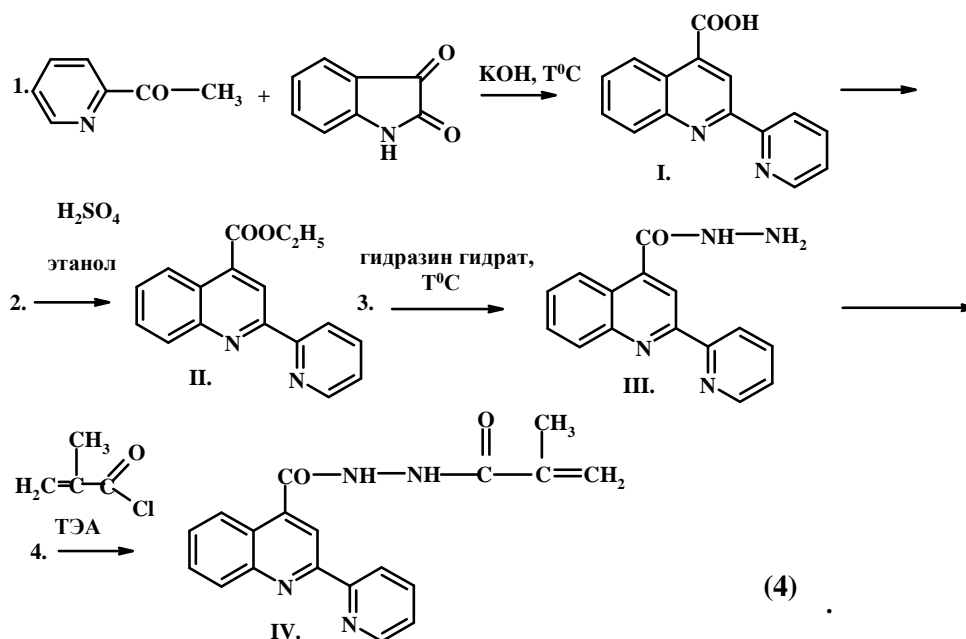
### Синтез 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты.

Используемая при синтезе целевых полимеров 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота была получена по реакции Пфитцингера из изатина и ацетоина (2-окси-бутанона-3):



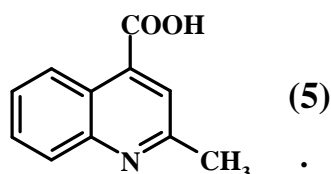
### Синтез 1-метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразина.

Немногочисленность данных о получении полимеров с боковыми пиридил-хинолиловыми группами обусловлена трудностями синтеза пиридил-хинолиловых мономеров, используемых в процессах свободно-радикальной полимеризации. Для решения этой задачи были привлечены данные о свойствах изатина. Мономер – 1-метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразин – был получен из изатина и 2-ацетилпиридина по реакции Пфитцингера через стадию синтеза низкомолекулярного лиганда, 2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновой кислоты. Синтез осуществлен в четыре стадии: получение 2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновой кислоты (I); получение этилового эфира 2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновой кислоты (II); получение гидразида (III); получение 1-метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразина (IV):



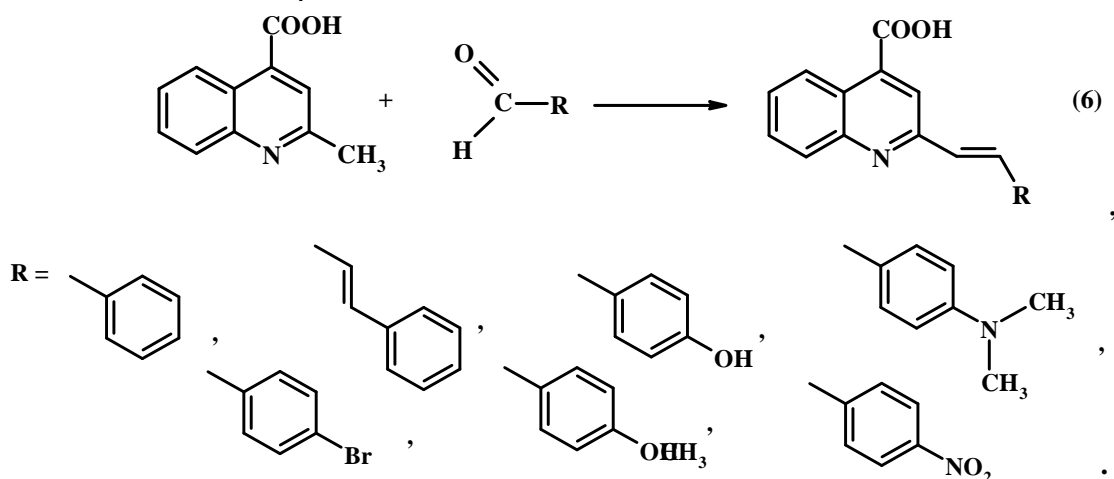
### Синтез 2-стирилхинолин-4-карбоновой кислоты и ее производных.

Перспективными соединениями-хромофорами являются производные 2-стирилхинолин-4-карбоновой кислоты, структура которой дает возможность для удлинения системы сопряженных связей в заместителе в положении 2 и позволяет присоединить хромофор к полимерной цепи путем проведения реакции этерификации между карбоксильной группой в положении 4 хромофора и эпоксидными циклами поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)]а. Производные 2-стирилхинолиновой кислоты были синтезированы с использованием химии изатина с помощью реакции Пфитцингера. При взаимодействии изатина с ацетоном в сильнощелочной среде идет образование 2-метилхинолин-4-карбоновой (2-метилцинхониновой кислоты):



Метильная группа в положении 2 в этом соединении способна участвовать во многих химических реакциях, в том числе с ароматическими альдегидами по реакции Кневенагеля. В синтезе хинолиновых красителей использовались следующие ароматические альдегиды: бензальдегид, п-оксибензальдегид, N,N-диметиламинобензальдегид, п-бромбензальдегид, п-метоксибензальдегид (анисовый) и 3-фенилпропеновый (коричный) альдегид. При этом были получены производные хинолина, содержащие, помимо карбоксильной группы в положении 4, достаточно протяженную систему сопряженных связей в заместителях в положении 2, что

необходимо для проявления этими производными нелинейных оптических свойств. Синтез проводился по схеме:



## 1.2. Синтез полимеров.

**Дизайн полимеров с реакционноспособными группами для осуществления реакций в цепях с образованием ковалентных или координационных связей.**

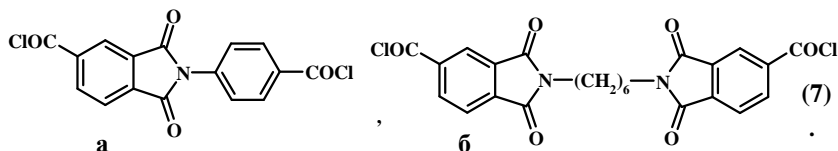
**Анализ литературы**, посвященный основным принципам дизайна полимеров с реакционноспособными группами для осуществления реакций в цепях с образованием координационных связей, показал перспективность введения бихинолиловых звеньев в основные цепи поликонденсационных полимеров и (2-пиридил)-хинолиновых звеньев в боковые цепи сополимеров винилового ряда с целью получения металл-полимерных комплексов. С учетом хорошо изученного взаимодействия между эпоксидными и карбоксильными группами, эта реакция использовалась для ковалентного присоединения синтезированных в работе стирилхинолиновых хромофоров.

В настоящей работе были синтезированы полиамидоимиды, содержащие боковые карбоксильные группы; форполимеры полибензоксазинонов, полибензоксазиноимидов, содержащих антранил-амидные и/или бихинолиловые лиганды, со-(полиметилметакрилат)-(полиглицидилметакрилат), и (со-поли(N-винилкарбазол)-(метакрилоил)-2-(2-фенил-4-карбоксихинолил) гидразин), содержащий (2-пиридил) - хинолиновые лиганды.

### **Полиамидоимиды (ПАИ).**

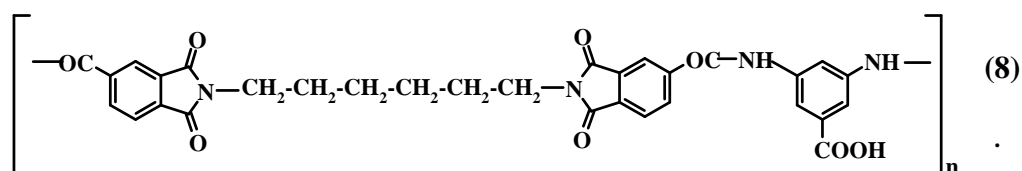
Благодаря растворимости в амидных растворителях и достаточно высоким механическим, термическим и диэлектрическим свойствам ПАИ находят широкое применение в микроэлектронике в качестве фольгированных диэлектриков и защитных покрытий. Ранее в ИВС РАН был разработан способ синтеза ПАИ путем взаимодействия

имидсодержащих дихлорангидридов дикарбоновых кислот с ароматическими диаминами. В работе были использованы несимметричный имидсодержащий дихлорангидрид на основе п-аминобензойной кислоты (а) и симметричный имидсодержащий дихлорангидрид на основе 1,6-гексаметилендиамина (б):

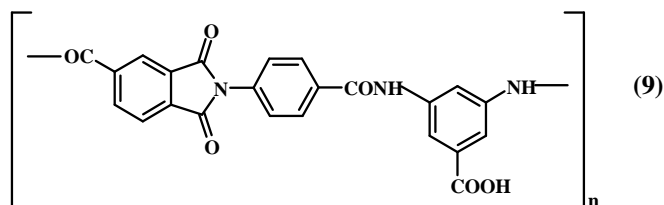


На основе этих дихлорангидридов и 3,5-диаминобензойной кислоты получены ПАИ, содержащие боковые карбоксильные группы:

Поли(1-карбокси-3,5-фенилен)амид 1,6-гексаметилентримеллитимидо-кислоты (ПАИ-1)



Поли(1-карбокси-3,5-фенилен)амид 5-(4-карбоксифенил)фталимидо-кислоты (ПАИ-2)



Этерификацией указанных ПАИ эпокисодержащими соединениями – глицидилметакрилатом или глицидиловыми эфирами азокрасителей, были получены полимеры с боковыми непредельными (метакрилоильными) или хромофорными группами (полимеры проявляли в первом случае свойства негативных резистов, во втором случае – нелинейные оптические свойства второго порядка).

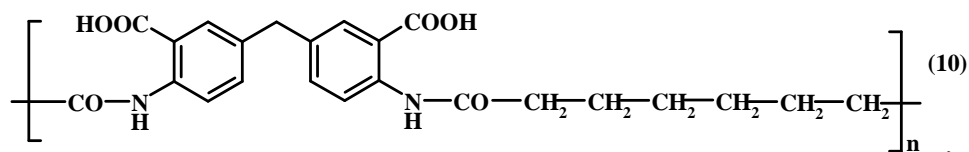
### Полибензоксазиноны (поли-бенз-3,1-оксазиноны-4, ПБО).

Полибензоксазиноны характеризуются более низкими, по сравнению с полиимидами, показателями термостойкости и механическими характеристиками, но гидролитическая стабильность их форполимеров существенно выше, чем у форполимеров полиимидов (поли-ортокарбоксамидов) (в последнем случае гидролиз амидной связи Ar-CO-NH- катализируется орто-карбоксильной группой).

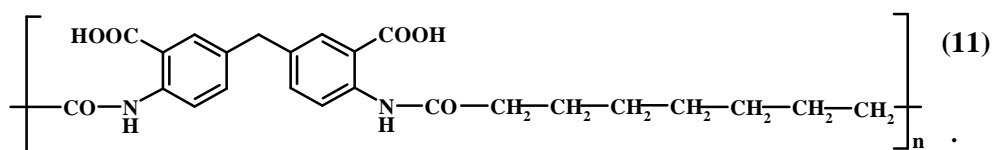
Методом низкотемпературной поликонденсации бис-антралиловых

кислот и дихлорангидридов дикарбоновых кислот синтезированы форполимеры ПБО следующего строения:

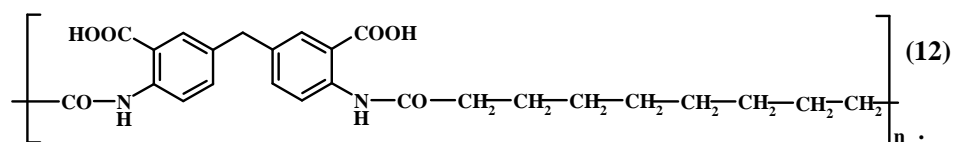
Поли(метилен-бис-антраиламид) 1,6-гексаметилентримеллитимидо-кислоты (ПАК-1)



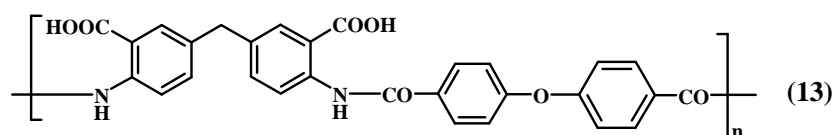
Поли(метилен-бис-антраиламид) 1,7-гептаметилентримеллитимидо-кислоты (ПАК-2)



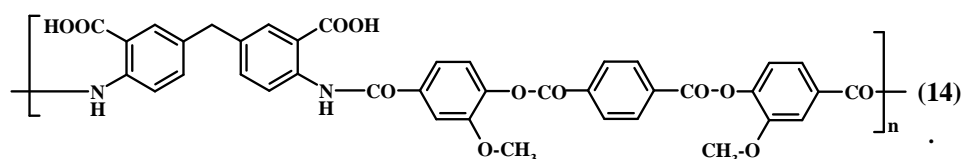
Поли(метилен-бис-антраиламид) 1,8-октаметилентримеллитимидо-кислоты (ПАК-3)



Поли(метилен-бис-антраиламид) 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (ПАК-4)



Поли(метилен-бис-антраиламид) терефталоил-бис-(3-метокси-4-окси-бензойной) кислоты (ПАК-5)



Указанные полимеры были использованы в качестве макромолекулярных лигандов при формировании комплексов с редкоземельными металлами.

Использование имидсодержащих дихлорангидридов дикарбоновых кислот и бис-антраиловых кислот (метилен-бис-антраиловой кислоты и 5,5'-окси-бис-антраиловой кислоты) позволило получить пленкообразующие полимеры, совмещающие в себе ценные качества форполимеров ПБО (гидролитическая стабильность) и ПИ (термостойкость, прочность). Синтезированы полимеры следующего строения:



своих свойств при хранении. Установлено, что четырехмесячное хранение растворов ПАК-ПБОИ при комнатной температуре не приводит к сколько-нибудь заметному падению величины вязкости  $\eta_{пр}$  полимера, а также не сказывается на деформационно-прочностных свойствах его пленок. Следует подчеркнуть, что ПБОИ и их форполимеры обладают хорошими пленкообразующими свойствами (табл. 1) и по своим механическим характеристикам практически не отличаются от хорошо изученных ПАК, применяемых для получения ПИ.

Температура стеклования полимеров  $T_c$  (табл. 1) была определена термомеханическим методом. Возможность экспериментального определения  $T_c$  ПАК-ПБОИ-1 и ПАК-ПБОИ-2 связана с относительно высокой температурой начала процесса термической циклодегидратации этих полимеров соответственно в ПБОИ-1 и ПБОИ-2. По данным ИК-спектроскопии, конверсия амидокислотных (антраниламидных) групп в оксаиноновые циклы начинается при 190-195°C и заканчивается в области 280°C.

**Таблица 1**

Свойства пленок полибензоксаинонимидов и соответствующих полиамидокислот

Полимер	$T_c$ , °C	E, ГПа	$\sigma_p$ , ГПа	$\epsilon$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$K^*$
ПАК-ПБОИ-1	185	3,16	130	89	1,3649	0,683
ПБОИ-1	271	3,32	160	18	1,4011	0,701
ПАК-ПБОИ-2	187	2,97	125	105	1,3433	0,682
ПБОИ-2	280	3,11	133	11	1,3573	0,689

$T_c$  – температура стеклования, E- модуль упругости,  $\sigma_p$ - разрушающее напряжение при разрыве,  $\epsilon$  - относительное удлинение,  $\rho$  - плотность,  $K^*$ - коэффициент молекулярной упаковки.

Процесс циклизации полностью ароматических форполимеров ПБОИ (полиамидокислот) в стандартном ступенчатом температурно-временном режиме, протекает в условиях, когда температура циклизации все время превышает  $T_c$  циклизующегося циклоцепного полимера, содержащего амидокислотные и бензоксаиноновые звенья. Окончание процесса циклизации наблюдается при температуре примерно равной  $T_c$  ПБОИ. Было показано, что зависимость деформационно-прочностных свойств пленок от температуры их прогрева имеют монотонный неэкстремальный характер, что полностью отвечает представлениям о стабильности амидокислотных группировок ПАК-ПБОИ. Благодаря этому отличию

исключается возможность нежелательного снижения молекулярной массы полимеров в ходе их циклизации. Отсутствие побочных процессов распада при термической конверсии - важная с практической точки зрения особенность образования ПБОИ. Разрывная деформация ПБОИ начинает быстро падать после прогревания пленок до 260°C и выше. Именно в этой области наблюдается процесс размягчения ПБОИ. Результаты рентгеноструктурных исследований полностью согласуются с данными денситометрических измерений на пленках ПАК-ПБОИ и ПБОИ (табл.1). Коэффициенты плотности молекулярной упаковки  $K$ , вычисленные на базе экспериментально полученных значений плотностей по методу Китайгородского, показывают, что ПАК-ПБОИ имеют плотность упаковки, характерную для полностью аморфных материалов ( $K_a = 0.683 \pm 0.002$ ), а значения  $K$  для ПБОИ находятся примерно посередине интервала между предельными величинами, характерными для аморфных и полностью кристаллических полимеров.

Процессы термодеструкции ПБОИ начинаются при высоких температурах, сравнимых с температурами деструкции гибкоцепных ПИ (табл. 2).

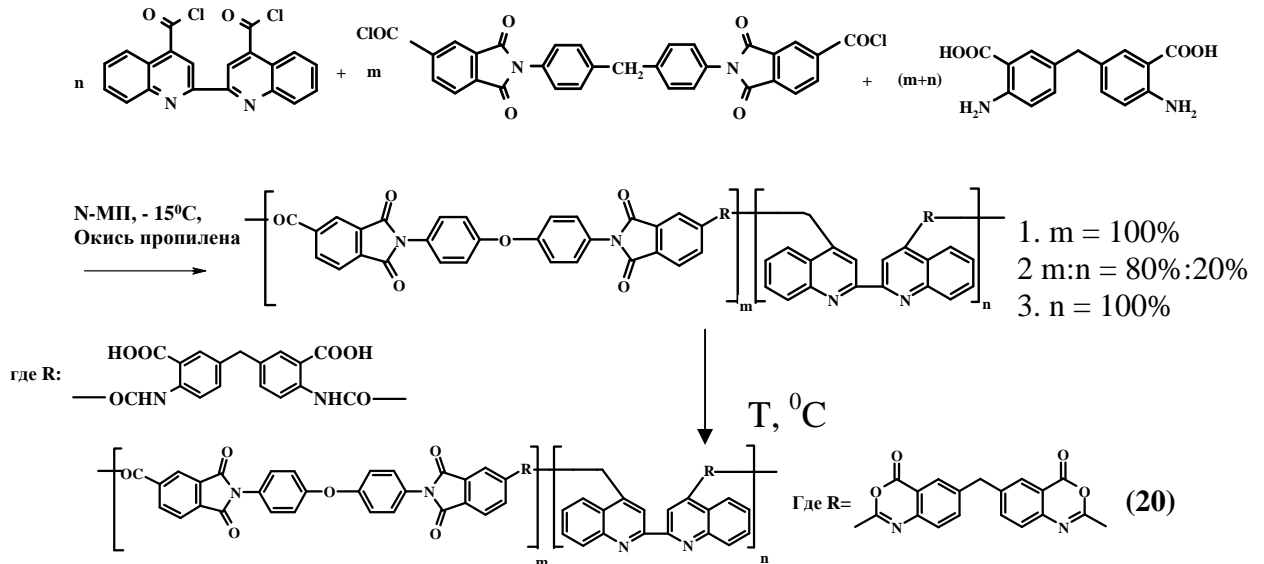
**Таблица 2**

Параметры термической стабильности ПБОИ (°C)

Полимер	$\tau_1$	$\tau_5$	$\tau_{10}$
ПБОИ-1	398	433	492
ПБОИ-2	402	470	506

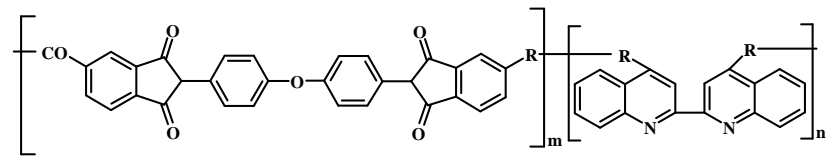
$\tau_1, \tau_5, \tau_{10}$  – температуры 1, 5 и 10 %-ной потери массы, соответственно

Особое внимание уделено синтезу и свойствам полибензоксазинонов и полибензоксазинонимидов с бихинолиловыми звеньями в основной цепи. Выбранные в качестве объектов исследования в настоящей работе полиамидокислоты - форполимеры полибензоксазинона, полибензоксазинонимиды и полибензоксазинонимид с бихинолиловыми звеньями были синтезированы на основе метилен-бис-антраниловой кислоты, дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты и дихлорангидрида бис-тримеллитимидодикарбоновой кислоты. Ниже, в общем виде, представлен синтез бихинолилсодержащих ПАК методом низкотемпературной поликонденсации и последующая реакция термической циклизации ПАК в ПБО или ПБОИ:

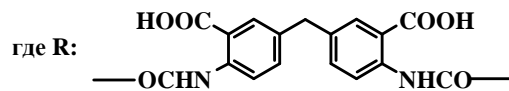


Синтезированы полимеры следующего строения:

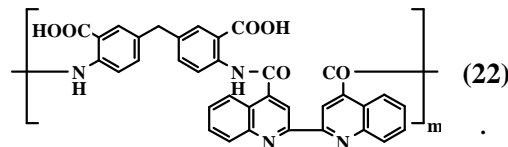
Со-поли-(4,4'-дифенилоксид-бис-тримеллитимидокислоты)-(2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты)-метилен-бис-антранилид - (ПАК-ПБОИ-3)



(21)

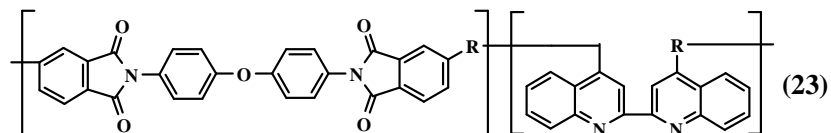
 $m:n = 80:20$ 

Поли(метилен-бис-антранилид)-2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты- (ПАК-6)



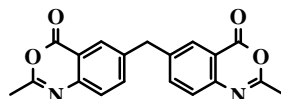
(22)

(ПБОИ-3)



(23)

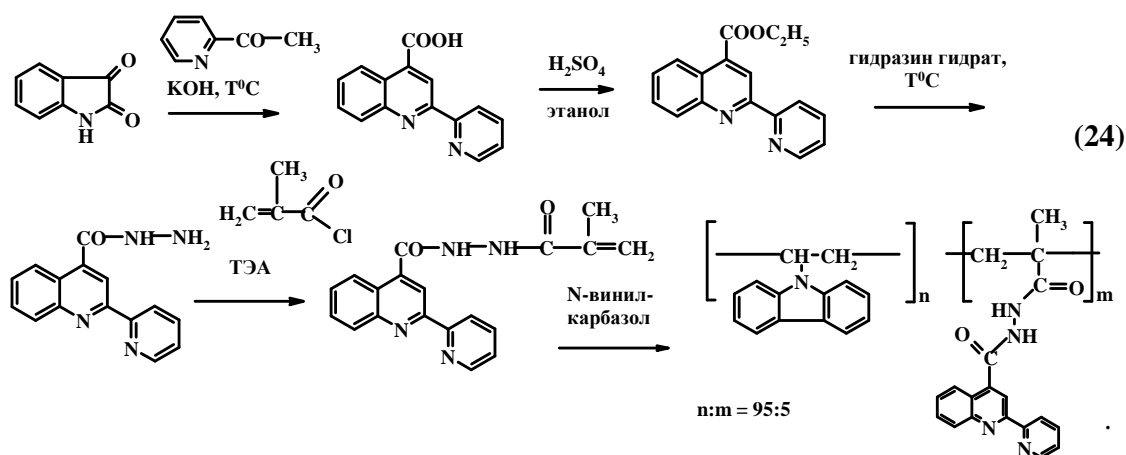
где R:

 $m:n = 80:20$ 

В случае виниловых полимеров с боковыми лигандными (2-пиридил) - хинолиновыми группами функциональные группы вводились в мономер винилового ряда, затем проводилась его сополимеризация и на конечном этапе к сополимеру присоединялся ион переходного металла. Для функционализации сополиметакрилатов использовалась 2-(2-пиридил)-

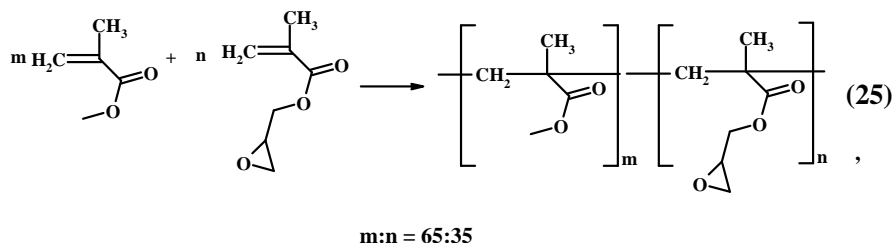
хинолин-4-карбоновая кислота. Указанная кислота была получена, исходя из изатина и 2-ацетилпиридина. В качестве функционального мономера использовался (метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразин), а в качестве сомономера - N-винилкарбазол:

Со-поли(N-винилкарбазол)-(метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразин)



При синтезе полимеров винилового ряда, содержащих хромофорные стирилхинолиловые боковые звенья, включающие остатки 2-метилхинолин-4-карбоновой кислоты, в качестве макромолекулярных реагентов использовались специально синтезированные образцы со-(полиметилметакрилат)-(полиглицидилметакрилат):

Со-(полиметилметакрилат)-(полиглицидилметакрилат)



что позволило осуществить эффективное взаимодействие эпоксидных групп сополимера с карбоксильными группами хромофоров (см. главу 3).

Строение и состав всех синтезированных полимеров и сополимеров были подтверждены данными  $^1\text{H}$ -ЯМР – спектроскопии, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Молекулярные массы полимеров оценивались методом вискозиметрии (величины характеристической вязкости полимеров и сополимеров, полученных методом поликонденсации в растворе, были не ниже 0,8 дл/г; полимеры, полученные методом радикальной полимеризации, имели характеристическую вязкость не ниже 0,5 дл/г). Все полимеры образовывали прочные покрытия или имели пленкообразующие свойства.

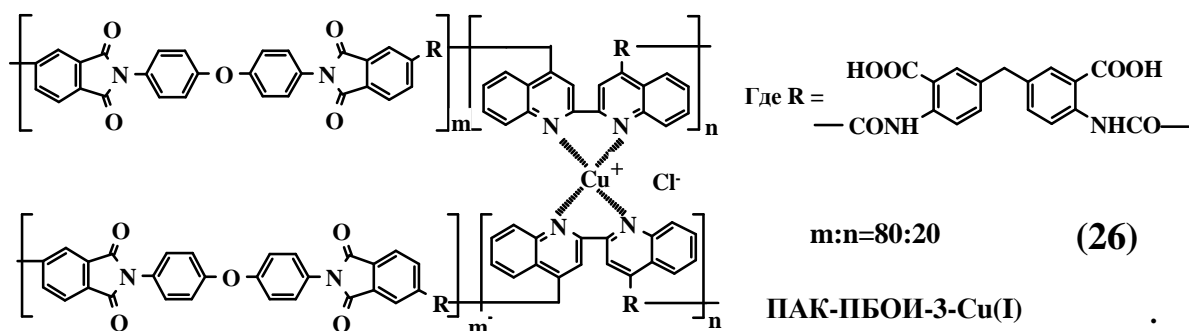
Таким образом, используя химические превращения изатина, синтезированы полигетероарилены с бензазиновыми (хинолиновыми, бензоксазиновыми) группами: полимеры с бихинолиловыми группами в основной цепи, полимеры метакрилового ряда с пиридил-хинолиновыми или стирил-хинолиновыми боковыми группами, а также полибензоксазины и полибензоксазинимиды.

## ГЛАВА 2. РЕАКЦИИ В ЦЕПЯХ ПОЛИМЕРОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ КООРДИНАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ. МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Из литературных данных следует, что металл-полимерные комплексы (МПК) в последнее время начинают играть ключевую роль в развитии фотофизики, фотокатализа, электрохимии, хеми- и электролюминесценции и в исследованиях процессов передачи энергии фотовозбуждения. На основании анализа данных о методах получения, исследования строения МПК и их устойчивости, был обоснован выбор используемых в настоящей работе металлов (Cu(I), Ru(II), Eu(III) и Tb(III)), позволяющий дифференцированно варьировать основные свойства МПК (люминесцентные, окислительно-восстановительные, электрические, мембранные) в соответствии с природой металла.

### Металл-полимерные комплексы Cu(I).

Металл-полимерные комплексы Cu(I) были получены реакцией в цепях форполимера (ПАК-ПБОИ-3) при комнатной температуре при смешении растворов (ПАК-ПБОИ-3) и CuCl в N-Метилпирролидоне:



Интенсивный сигнал в спектре поглощения в области 560-580 нм (кривая 3), свидетельствует об образовании МПК лишь в случае системы ПАК-ПБОИ-3-Cu(I) (рис. 1).

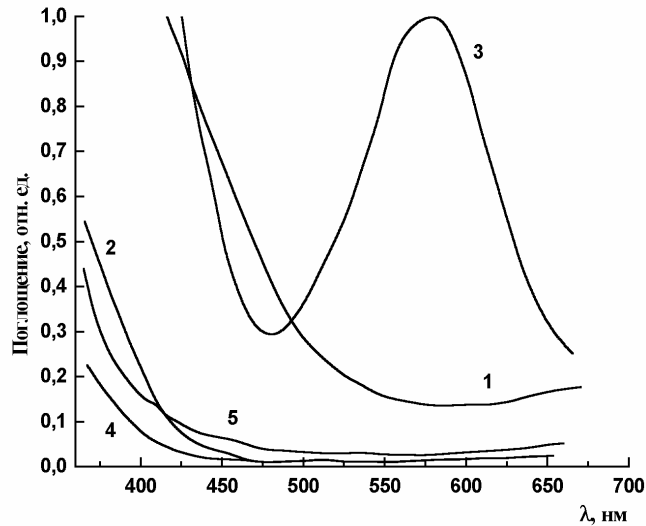


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов в N-МП CuCl (1), ПАК-ПБОИ-3 (2), ПАК-ПБОИ-3-Cu(I) (3), ПАК-ПБОИ-3 / CuSO<sub>4</sub> (4), ПАК-ПБОИ-1/ CuCl (5).

При исследовании деформационно-прочностных свойств пленок МПК ПБОИ-3-Cu(I) и ПБОИ-3 (продукты термической циклизации ПАК-ПБОИ-3-Cu(I) и ПАК-ПБОИ-3, соответственно) установлено, что рост модуля упругости при формировании МПК связан с наличием в пленке ПБОИ-3-Cu(I) центров  $\text{Cu}(\text{biQ})_2^+$ , где biQ – бихинолиловые фрагменты полимерных цепей. Максимальные величины относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) для пленок исходных форполимеров и их комплексов различаются на порядок. Значительное ужесточение изучаемого МПК разумно связать с наличием в нем, играющих роль сшивки, координационных межцепных взаимодействий, что соответствует предлагаемой схеме (26).

Изучены фотофизические свойства МПК с Cu(I). При исследовании фотопроводимости ПАК-ПБОИ-3-Cu(I), мерой которой служила светочувствительность  $S_{0,1}$  (величина, обратная экспозиции, необходимой для снижения исходного поверхностного заряда пленки на 10 % от начальной величины), было показано, что светочувствительность МПК значительно возрастает, по сравнению с аналогичной характеристикой исходного сополимера ПАК-ПБОИ-3, ( $S_{0,1}=1 \times 10^4$  и  $S_{0,1}=2 \times 10^3$  см<sup>2</sup>/Дж, соответственно). Введение же в МПК сенсibilизатора – фуллерена C<sub>60</sub> (2% масс.) приводит к дальнейшему её возрастанию до  $S_{0,1} = 3 \times 10^4$  см<sup>2</sup>/Дж.

Результаты сравнительного исследования методом масс-спектрометрического термического анализа синтезированных образцов ПАК-ПБОИ-3 и ПАК-ПБОИ-3-Cu(I) с добавками фуллерена C<sub>60</sub> показали, что бо́льшая часть находящегося в системе фуллерена прочно связана с МПК.

Из таблицы 3 следует, что квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда так же, как и фотопоглощение возрастают с увеличением концентрации центров  $\text{Cu}(\text{biQ})_2^+$ , т.е. эти центры играют определяющую роль в процессах генерации носителей заряда.

**Таблица 3**

Влияние содержания  $\text{Cu}(\text{I})$  на фотофизические свойства металл-полимерных комплексов ПАК-ПБОИ-3- $\text{Cu}(\text{I})$

Молярная концентрация $\text{Cu}(\text{I})$ в МПК	Фотопоглощение, %	Квантовый выход носителей заряда, $\eta$
0,125	4	0,015
0,25	10	0,019
0,5	15	0,026
1,0	18	0,03

Важно отметить, что фотофизические свойства остаются практически неизменными до температур  $180^\circ\text{C}$ . Именно эту температуру, а не индексы термостойкости  $t_1 = 350^\circ\text{C}$  и  $t_5 = 386^\circ\text{C}$  (см. далее табл. 4), следует принять за температурный предел использования МПК.

Специфика химического строения полимеров оказывает существенное влияние на селективные свойства при разделении смеси жидкостей и газов и в этом отношении интерес представляют МПК. Поскольку при первапорационном разделении веществ играют роль селективные взаимодействия разделяемых низкомолекулярных веществ с полимерной матрицей, в работе оценены транспортные свойства синтезированных МПК в сравнении с исходными полимерами. Проведено тестирование двухслойных композитных мембран, состоящих, соответственно, из слоя ПАК-ПБОИ-1, ПАК-ПБОИ-3 и ее комплекса с медью ПАК-ПБОИ-3- $\text{Cu}(\text{I})$ , помещенного на пористую асимметричную подложку из поли-(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), при разделении водно-органических и органических смесей в процессе первапарации. Показано, что изменение химического строения имидсодержащей полиамидокислоты при переходе от ПАК-ПБОИ-1 к ПАК-ПБОИ-3 и ее комплексу с медью сопровождается увеличением сорбционной способности и проницаемости в процессе первапарации по отношению к этилацетату. Достигнутый уровень проницаемости и селективности разделения смесей этилацетат/вода в случае этих композиционных мембран представляет практический интерес для их использования при концентрировании водных растворов этилацетата: имеет место концентрирование пермеата по этилацетату до 80% мас. при

потоке 1,2 кг/м<sup>2</sup> ч. (при исходной концентрации этилацетата 10% мас.).

При исследовании транспортных свойств мембранных материалов на основе форполимеров полибензоксазинонимидов (ПАК-ПБОИ-1, ПАК-ПБОИ-3) и ПАК-ПБОИ-3-Cu(I) и продуктов их циклизации ПБОИ-1, ПБОИ-3, ПБОИ-3-Cu(I) использовались следующие газы: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. Данные по проницаемости O<sub>2</sub> через непористые пленки названных полимеров представлены на рис. 2.

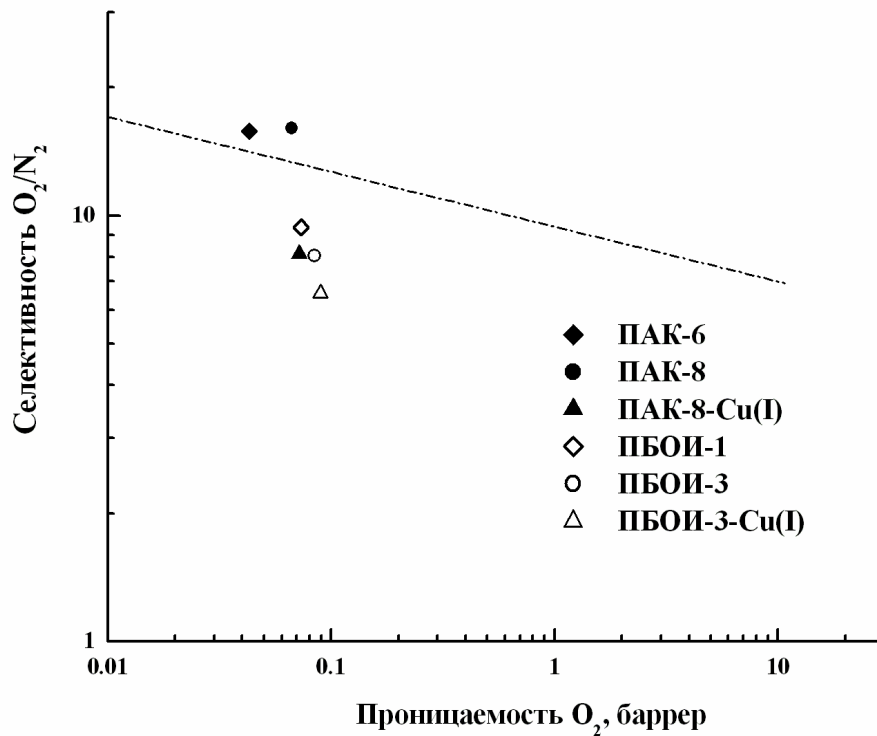


Рис. 2. Зависимость селективности от проницаемости при разделении смеси O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (пунктирная линия – предельная линия из диаграммы Робсона).

Селективность газоразделения в исследованных случаях возрастает при переходе от полимеров к металл-полимерным комплексам на их основе. Синтезированные металл-полимерные комплексы полибензоксазинонимидов и их форполимеров с Cu(I) являются мембранными материалами, характеризующимися высокой селективностью при разделении пар газов O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (14,8 и 483, соответственно).

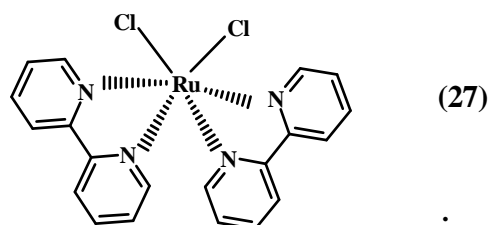
Медь-содержащие МПК (ПАК-ПБОИ-3-Cu(I)) с противоионами Cl<sup>-</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup> проявляют выраженные электрохимические свойства и могут быть использованы в электрокатализе. Данные циклической вольтамперометрии свидетельствуют, что в растворе в N-МП, в зависимости от условий электролиза, МПК могут существовать в двух различных формах: в форме, в которой ион меди координирован с двумя бихинолильными фрагментами полимера (пик окисления при потенциале 0,68 В) и другой форме, в которой ион меди связан только с одним бихинолильным фрагментом (пик окисления при потенциале 0,37 В), а две другие координационные связи

заняты растворителем.

Использование растворимого медного анода позволяет получать полимерный Cu-содержащий комплекс не только в растворе, но и в иммобилизованном состоянии на графитовом электроде. В этом случае в качестве катода использовалась графитовая ткань, предварительно пропитанная раствором полимера ПАК-ПБОИ-3. Следует отметить, что на циклической вольтамперограмме Cu-содержащего полимера, полученного в результате электролиза и иммобилизованного на графитовом электроде, всегда наблюдается пик при потенциале 0,37 В, соответствующий координационному узлу, содержащему только один бихинолильный лиганд. Показано, что в условиях электрохимического восстановления  $O_2$  до  $H_2O$  и окисления гидрохинона в бензохинон центрами электрокатализа являются МПК, в которых ионы  $Cu(I)$  координированны с одной бихинолильной группой (при пропускании 1 F/моль электричества при потенциале = -0,5 В конверсия гидрохинона в бензохинон близка к 100 %).

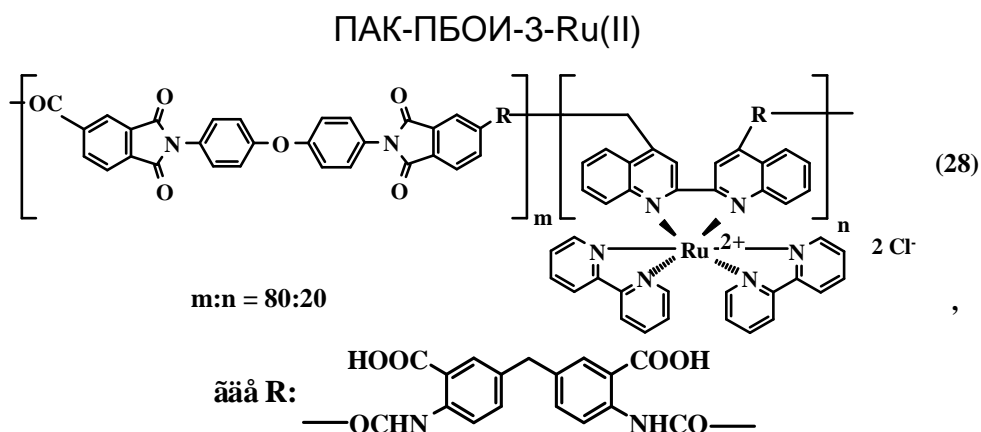
### Металл-полимерные комплексы Ru(II).

При синтезе рутений-содержащих МПК был применен так называемый метод молекулярной сборки. В рамках использованной синтетической схемы на первой стадии был получен низкомолекулярный комплекс  $[Ru(bPy)_2]Cl_2$  следующей структуры:

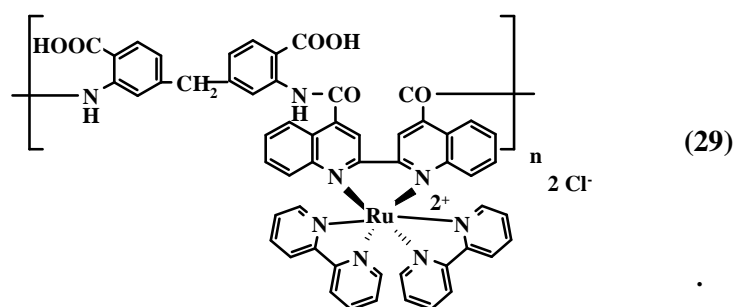


На следующей стадии, с использованием указанного комплекса, проводили синтез МПК: ПАК-ПБОИ-3-Ru(II) и ПАК-6-Ru(II) в N-МП.

Полученным полимерам соответствуют следующие структуры:



## ПАК-6-Ru(II)



Об образовании МПК свидетельствуют электронные спектры поглощения синтезированных соединений (рис.3). В спектре низкомолекулярного комплекса  $[\text{Ru}(\text{bPy})_2]\text{Cl}_2$  (рис.3, кривая 1) присутствуют две интенсивные полосы поглощения в области 360 и 520 нм, причем последняя полоса относится к процессу переноса заряда от металла к лиганду (MLCT). Аналогичный вид имеет спектр модельного соединения  $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bQA})]\text{Cl}_2$  (рис.3, кривая 3), причем указанные полосы на этом спектре сдвинуты в длинноволновую область, что обусловлено влиянием как самого бихинолилового лиганда, так и присутствующих в нем карбоксильных групп (принадлежащих 2,2'-бихинолин-4,4'-дикарбоновой кислоте). Широкая полоса в области 470-560 нм), относящаяся к процессу MLCT и свидетельствующая об образовании МПК, присутствует и в спектре ПАС-ПБОИ-3-Ru(II) (рис.3, кривая 5).

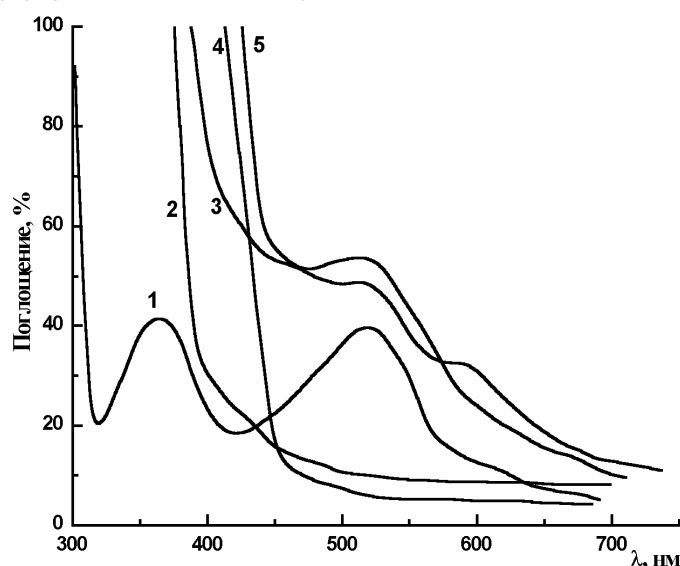


Рис. 3. Электронные спектры поглощения синтезированных соединений:  $[\text{Ru}(\text{bPy})_2]\text{Cl}_2$  (1), 2,2'-бихинолин-4,4'-дикарбоновой кислоты (bQA) (2),  $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bQA})]\text{Cl}_2$  (3), ПАС-ПБОИ-3 (4), ПАС-ПБОИ-3-Ru(II) (5).

Анализ деформационно-прочностных свойств пленок МПК с Ru(II) позволяет утверждать, что в полимерах отсутствуют узлы межцепной сшивки, приводящие к ужесточению системы. Светочувствительность комплекса ПАС-ПБОИ-3-Ru(II) значительно возрастает по сравнению с ПАС-

ПБОИ-3 и составляет  $6 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ , а при введении фуллерена (сенсibilизатора) в МПК достигает  $9 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ . Квантовый выход носителей заряда  $\eta$  для МПК составляет 0,025. Термическая обработка исследованных полимерных материалов (нагрев до  $150^\circ\text{C}$ ) не приводит к снижению их светочувствительности.

Электрохимические свойства полимера ПАК-ПБОИ-3-Ru(II) и модельного комплекса  $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$  были исследованы методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле, N,N-диметилформамиде (ДМФА) и N-МП. Наблюдаемые три редокс-перехода в катодной области потенциалов соответствуют последовательному восстановлению бихинолильного и двух бипиридилных лигандов. Четвертый, наблюдаемый при сильно отрицательных потенциалах редокс-переход соответствует переходу  $\text{Ru}^{2+/+}$ . Следует отметить, что потенциалы окисления Ru(II), наблюдаемые в ацетонитриле для полимера ПАК-ПБОИ-3-Ru(II) (0,4/0,35 и 0,91/0,85 В), сильно смещены в катодную сторону по сравнению с потенциалами окисления рутения в модельном комплексе  $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$ , (1,4/1,35 и 1,6/1,42 В). Существенное облегчение окисления Ru(II) в металл-полимерном комплексе ПАК-ПБОИ-3-Ru(II) свидетельствует о том, что перенос заряда с лигандов на атом рутения более значителен в случае полимерного комплекса ПАК-ПБОИ-3-Ru(II) по сравнению с модельным.

Оценка термического поведения металл-полимерных комплексов Cu(I) и Ru(II) проведена с использованием методов термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) и термогравиметрии (ТГА). Из сравнения показателей термостойкости пленок ПБОИ-3, ПБОИ-3-Cu(I) и ПБОИ-3-Ru(II) (табл. 4) следует, что процессы интенсивной термодеструкции в случае МПК смещены на  $50\text{-}80^\circ\text{C}$  в область более низких температур по сравнению с немодифицированным (не содержащим металл) ПБОИ-3.

**Таблица 4**

Показатели термостойкости пленок ПБОИ-3 и комплексов ПБОИ-3-Cu(I) и ПБОИ-3-Ru(II)

Тип полимера	$\tau_1, ^\circ\text{C}$	$\tau_5, ^\circ\text{C}$	$\tau_{10}, ^\circ\text{C}$
ПБОИ-3	407	463	494
ПБОИ-3-Cu(I)	350	386	413
ПБОИ-3-Ru(II)	365	391	430

На основании проведенных экспериментов была предложена схема реакций, протекающих при нагреве комплекса ПАК-ПБОИ-3-Cu(I),

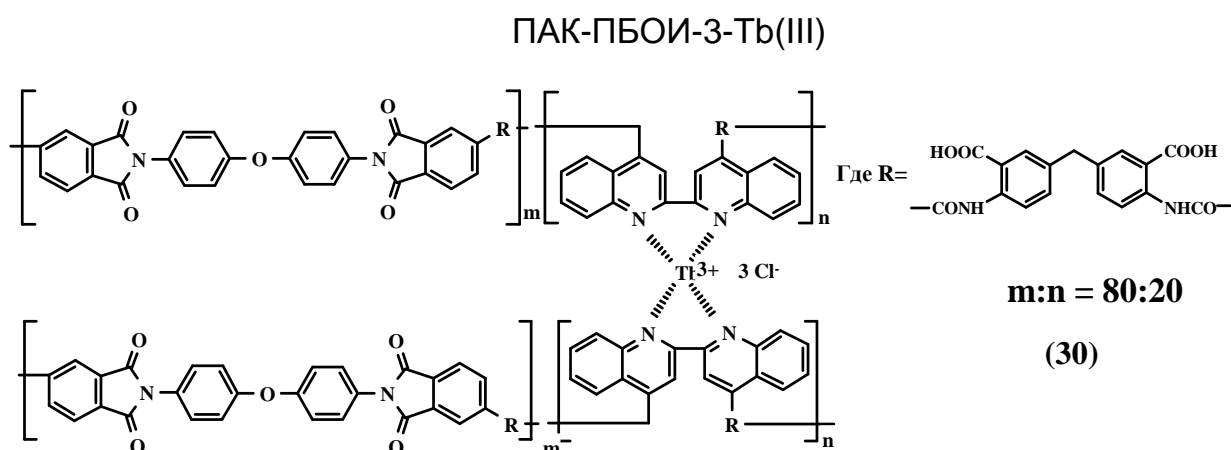
предполагающая возможность двух одновременно протекающих деструкционных процессов, приводящих к выделению диоксида углерода:

1. Циклизация ПАК-ПБОИ-3-Cu(I) с образованием ПБОИ-3-Cu(I) в температурном интервале 220-350<sup>0</sup>С и последующий частичный распад ПБОИ-3-Cu(I) в том же температурном интервале с выделением диоксида углерода, активируемый комплексными центрами Cu(biQ)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

2. Термическое разложение ПАК-ПБОИ-3-Cu(I) с образованием ПАК-ПБОИ-3 и CuCl (температурный интервал 220-350<sup>0</sup>С), циклизация ПАК-ПБОИ-3 (в том же температурном интервале) с образованием ПБОИ-3 и его разложение в присутствии CuCl с выделением CO<sub>2</sub>.

### Металл-полимерные комплексы Tb(III).

Металл-полимерные комплексы Tb(III) были получены реакциями в цепях полиамидокислоты ПАК-ПБОИ-3 и хлорида тербия TbCl<sub>3</sub>. Ниже приведена структура МПК для случая, когда координационное число Tb(III) составляет 4:

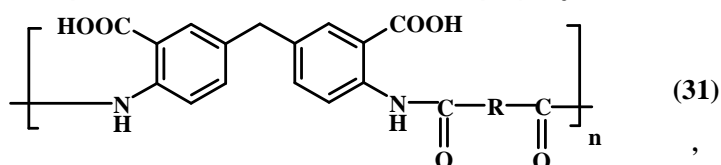


Полимер ПАК-ПБОИ-3-Tb(III) – сополиамидокислота, содержащая антралиламидные, имидные и бихинолиловые звенья в основной цепи - представляет собой растворимый, гидролитически стабильный материал, который обладает хорошими пленкообразующими свойствами (разрушающее напряжение при разрыве  $\sigma_p = 100$  МПа, удлинение при разрыве  $\epsilon_p = 12-13\%$ ). Как и для случая ПАК-ПБОИ-3-Cu(I), данные по деформационно-прочностным и термомеханическим свойствам пленок комплексов ПАК-ПБОИ-3-Tb(III) указывают на присутствие в системе узлов сшивки.

При сравнительном исследовании люминесценции МПК, образованных Tb(III) и ПАК-ПБОИ-1 или ПАК-ПБОИ-3, соответственно, обнаружено, что содержащиеся в полимерах бихинолиловые и арилимидные звенья тушат люминесценцию. В специальном эксперименте показано, что в случае введения 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты

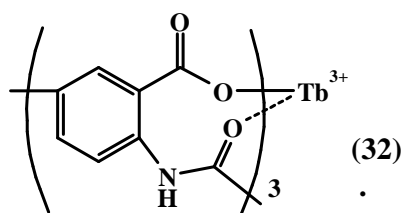
в раствор модельного люминесцирующего комплекса, образованного  $TbCl_3$  и метилен-бис-антраниловой кислотой, имеет место тушение люминесценции за счет образования нового, не люминесцирующего комплекса  $TbCl_3$  и 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты. Это является доказательством образования комплекса в случае взаимодействия ПАК-ПБОИ-3 и  $TbCl_3$ .

В поисках структур тербий-содержащих МПК, проявляющих люминесцентные свойства, были синтезированы полимеры ПАК-1, ПАК-2 и ПАК-3 на основе метилен-бис-антраниловой кислоты и дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот общей формулы:



где R-  $(CH_2)_6$ ,  $(CH_2)_7$ ,  $(CH_2)_8$

а также ПАК-4 на основе дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты и ПАК-5 на основе дихлорангидрида терефталоил-бис-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты, взятых вместо дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксид-бис-тримеллитимидокислоты. Соответствующие МПК проявляли люминесценцию разной интенсивности в области 550-560 нм. Координационным центрам соответствует следующая структура:



Спектральные исследования показали, что для всех полимеров с алифатическими развязками (структуры 31), спектр собственной люминесценции характеризовался интенсивной полосой при 360 нм, наличие которой связано с образованием эксимера, т.е. реализуется внутрицепное  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие параллельно ориентированных, соседних по цепи, фенильных колец мономерных звеньев, между которыми распределяется энергия возбуждения. Увеличение доли алифатических группировок повышает интенсивность люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  (рис.4, кривые 1,2,3). В случае ПАК-4 с ароматическими развязками (рис.4, кривая 4) люминесценция относительно слабая, а в случае ПАК-5 пренебрежимо мала.

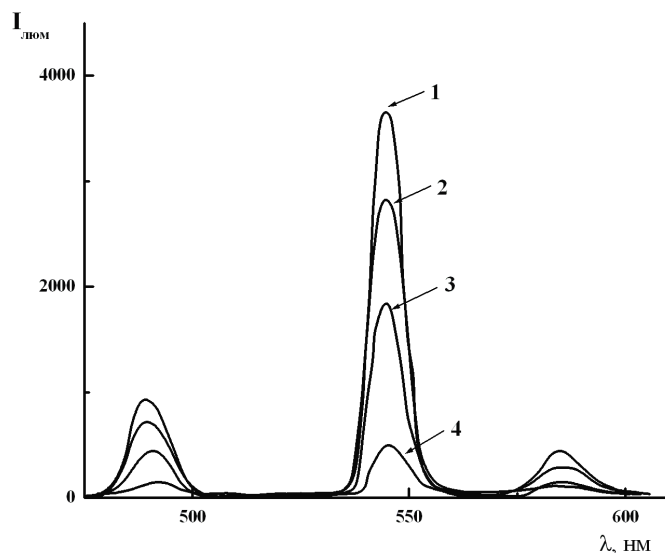
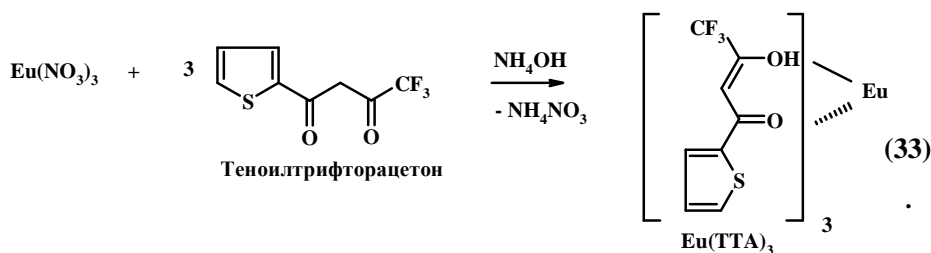


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в комплексах ПАК-1 (3), ПАК-2 (2), ПАК-3 (1), ПАК-4 (4).

Следует полагать, что в каждом конкретном случае возможно как комплексообразование по "межцепному" механизму – в этом случае образовавшийся комплекс играет роль узла межцепной химической сшивки, так и по "внутрицепной" схеме. Исследование механических свойств пленок обсуждаемых ПАК и их комплексов с тербием показало, что при уменьшении длины алифатической развязки или при замене ее на ароматическую (остаток терефталойл-бис(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты) при комплексообразовании образуются межцепные связи, в то время, как в случае пленок с наиболее длинными алифатическими гибкими развязками (8 метиленовых групп) на их механические свойства оказывает влияние формирование внутрицепных связей, причем именно этот процесс способствует образованию эксимеров, определяющих люминесцентные свойства.

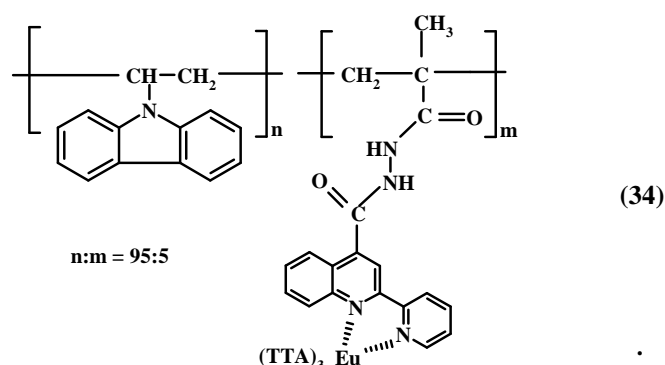
### Металл-полимерные комплексы Eu(III).

При получении МПК с европием (III), как в случае с рутением, был использован метод молекулярной сборки. Для этого был синтезирован низкомолекулярный комплекс Eu(III) с теноилтрифторацетоном следующей структуры



На основе этого низкомолекулярного комплекса и со-поли(N-винилкарбазол)-(метакрилоил)-(2-(2-пиридил)-4-карбоксихинолил)

гидразина (полимера, содержащего боковые пиридил-хинолиновые группы,  $n = 0,95$ ,  $m = 0,05$ ) был синтезирован металл-полимерный комплекс, содержащий около 3 % масс. европия, и исследованы его люминесцентные свойства:



Было показано, что МПК с европием обладает интенсивной люминесценцией (до 6000 условных единиц) в красной области (615-618 нм) при  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм. Необходимо подчеркнуть, что наличие в сополимере карбазольных фрагментов придает ему проводящие свойства дырочного типа, что, в сочетании со светоизлучающими свойствами МПК, делает этот сополимер перспективным материалом для использования в электролюминесцентных устройствах.

Таким образом, реализация синтеза полиазинов с бензпиридиновыми звеньями позволила получить большое семейство металл-полимерных комплексов с широким спектром ценных в практическом отношении свойств.

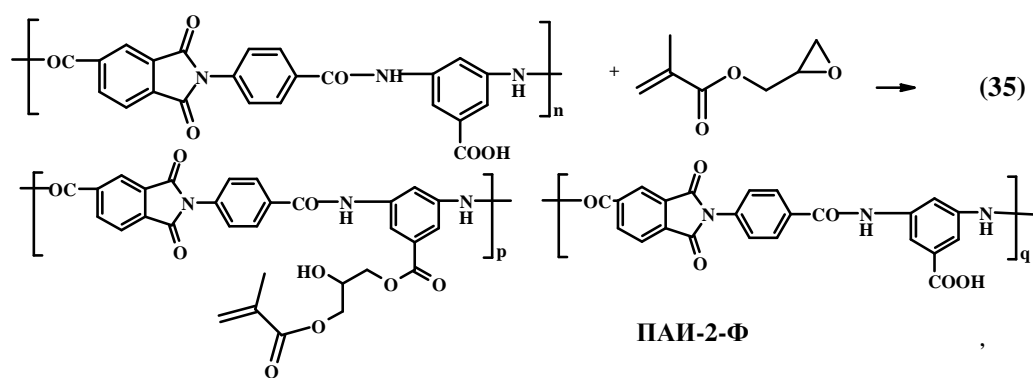
### Глава 3. РЕАКЦИИ В ЦЕПЯХ ПОЛИМЕРОВ С УЧАСТИЕМ КАРБОКСИЛЬНЫХ И ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП. СИНТЕЗ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Обзор литературных данных по исследованию реакций взаимодействия эпоксидных соединений с веществами, содержащими подвижный атом водорода (аминами, спиртами, кислотами), показал, что эти реакции представляют альтернативу известным методам для ковалентного связывания нелинейных оптических хромофоров с макромолекулами. Установлено, что в указанных целях целесообразно использовать полимераналогичные превращения эпоксидированных соединений с соединениями, содержащими карбоксильную группу, поскольку эти превращения проводятся в мягких условиях и при этом не требуются дефицитные катализаторы. Этот подход был использован в настоящей работе при проведении реакций в цепях полимеров

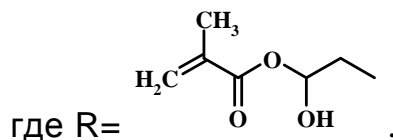
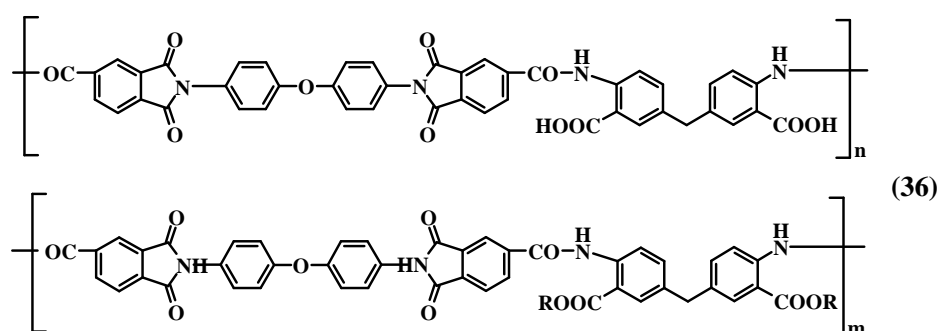
(полиамидоимидов, форполимеров полибенз-оксазинонимидов), содержащих боковые карбоксильные группы.

**Реакции в цепях полимеров (полиамидоимидов, форполимеров полибензоксазинонимидов), содержащих боковые карбоксильные группы.**

Непосредственной задачей данного этапа работы являлось создание новых имидсодержащих фоточувствительных композиций (КФ): ПАИ-2-КФ и ПАК-ПБОИ-1-КФ на основе содержащих карбоксильные группы полиамидоимидов (ПАИ-2) и форполимера (полиамидокислоты) полибензоксазинонимидов (ПАК-ПБОИ-1). При этерификации этих полимеров глицидилметакрилатом (ГМА) получены полимеры, содержащие боковые метакрилоильные группы ПАИ-2-Ф и ПАК-ПБОИ-1-Ф, соответственно:



ПАК-ПБОИ-1-Ф



В качестве катализаторов этерификации использованы диметилбензиламин (ДМБА) и дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК). На основе синтезированных полимеров получены фоточувствительные композиции, в которых при экспонировании (ртутная лампа 350 Вт) имело место сшивание метакрилоильных звеньев по механизму фотоиницированной радикальной полимеризации. Приготовление

негативных фоточувствительных композиций осуществлялось путем внесения сенсibilизирующих добавок (кетон Михлера (М), N-фенилмалеимид (ФМИ), азидосульфонилфенилмалеимид (АМИ) в растворы полимеров в N-метилпирролидоне.

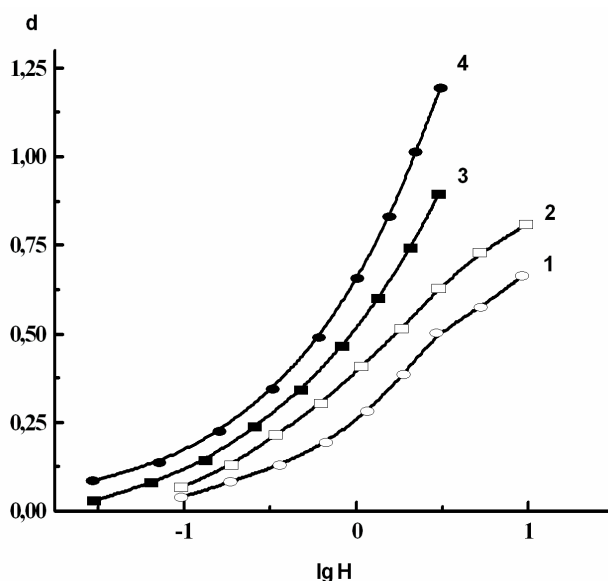


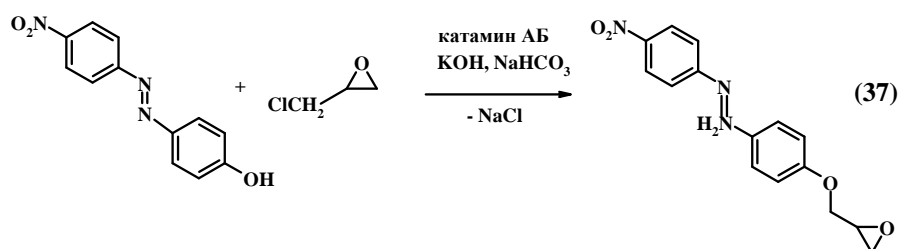
Рис. 5. Характеристические кривые исходных ПАК-ПБОИ-1-Ф (1) и Со(ПАИ-ПАК-ПБОИ)-Ф (2) и композиций на их основе, содержащих фоточувствительную добавку 5 масс.% М + 2 масс.% АМИ + 2 масс.% ФМИ (по отношению к массе полимера). Композиция на основе: 3 – Со(ПАИ-ПАК-ПБОИ)-Ф, 4 - ПАК-ПБОИ-1-Ф.  
d-толщина сшитого слоя (мкм), Н – экспозиция (мин).

Наилучшие результаты получены для фотокомпозиций, содержащих тройную смесь: М-АМИ-ФМИ. Показано определяющее влияние на свойства фоточувствительных композиций содержащихся в полимерах фрагментов метилен-бис-антралиновой кислоты (ПАК-ПБОИ-1-КФ) по сравнению с фрагментами 3,5-диаминобензойной кислоты (ПАИ-2-КФ). В случае ПАК-ПБОИ-1-КФ светочувствительность композиции  $S_{пор}$  (величина, обратная экспозиции, требуемой для начала задубливания образца) увеличивается и составляет  $30 \text{ см}^2\text{Дж}^{-1}$  (что следует из приведенной на рис.5 характеристической кривой для негативного фоторезиста). Необходимо подчеркнуть, что синтезированные полимеры обладают хорошими термическими и диэлектрическими характеристиками, а также механической прочностью.

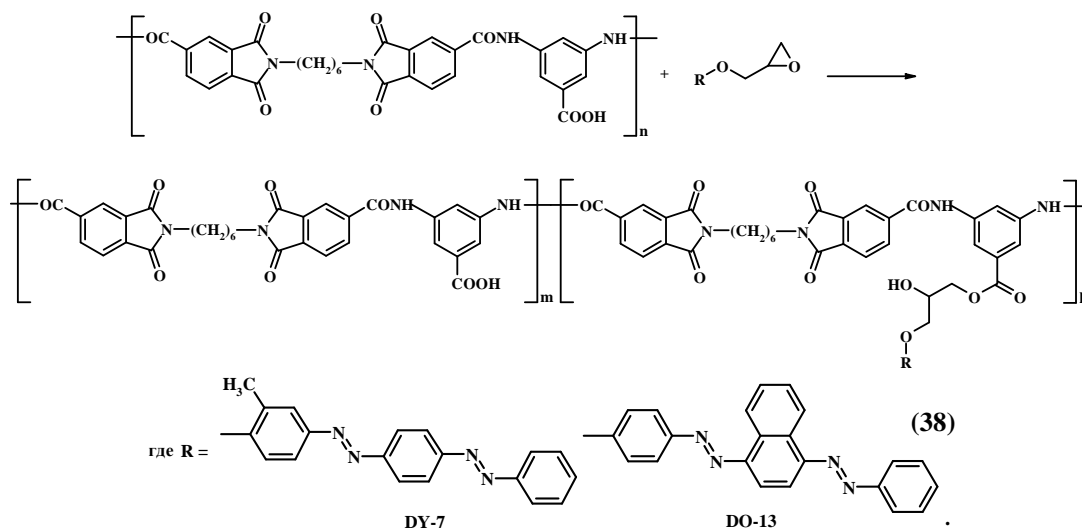
#### **Полимеры с нелинейными оптическими свойствами второго порядка.**

Изложению экспериментальных данных, относящихся к синтезу, предшествует обзор литературы, в котором приводятся необходимые для понимания работы основные понятия нелинейной оптики, рассматриваются полимерные среды, используемые в нелинейной оптике.

В продолжение работы по химической модификации карбоксилсодержащих полимеров на основе полиамидоимида ПАИ-1, имеющего в повторяющемся звене свободную карбоксильную группу, и ряда азокрасителей синтезировано семейство нелинейных оптических полимеров. В экспериментах использовали выпускаемые промышленностью для целей нелинейной оптики азокрасители: Дисперсный Оранжевый 13 (4-[4'-(фенилазо)-1-нафтилазо]фенол,  $\lambda_{\max} = 427$  нм) и Дисперсный Желтый 7 (2-метил-4-[4'-(фенилазо)-1-фенилазо]фенол,  $\lambda_{\max} = 385$  нм). Для сравнения был использован полученный нами 4-(4'-нитрофенилазо)фенол ( $\lambda_{\max} = 375$  нм). Все красители содержали реакционноспособную гидроксильную группу, что позволило получить соответствующие глицидиловые эфиры, например



Модификация ПАИ-1 глицидиловыми эфирами азокрасителей протекает по схеме:



Реакция проводилась в условиях, которые были подобраны в случае использования глицидилового эфира 4-(4'-нитрофенилазо)фенола (растворитель ДМФ, температура 60°C, двукратный мольный избыток хромофора, катализатор – диметилбензиламин (ДМБА)). В случае азокрасителя Дисперсного Красного 1 реакция этерификации не реализуется. Вероятно, в этом случае диметиламиногруппы красителя катализируют побочные реакции, связанные с полимеризацией  $\alpha$ -окисных циклов (вне основного процесса этерификации).

Степень этерификации (по данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии) монотонно возрастает и через 2 суток достигает значений порядка 40-50% и выше. При прочих равных условиях на величину степени этерификации существенное влияние оказывает природа выбранного хромофора. Наибольшая степень этерификации ( $\alpha_{\text{max}} = 95\%$ ) соответствует случаю глицидилового эфира 4-(4'-нитрофенилазо)фенола. Наличие в хромофоре двух фенилазогрупп и/или нафтилазогруппы значительно снижает  $\alpha$ .

С использованием термомеханического, дилатометрического, денситометрического и рентгеновского методов было изучено влияние содержания азобензольных хромофорных групп модифицированного полиамидоимида на фазово-агрегатное состояние образцов. Термомеханические кривые (рис.6) первичного нагревания пленок от 20 до  $300^\circ\text{C}$  отражают типичные для аморфных полимеров переходы: низкотемпературный переход (размягчение), плато высокоэластичности и высокотемпературную ветвь. Методом ТГА были определены термические характеристики хромофора 4-(4'-нитрофенилазо)фенола:  $\tau_0 = 230^\circ\text{C}$  и  $\tau_{10} = 280^\circ\text{C}$ . Это позволило дать детальную характеристику термомеханического поведения образцов при нагревании до  $300^\circ\text{C}$ . Деструкция боковых хромофорных групп у полимеров с  $\alpha = 15, 30, 50, 80\%$ , имеющая место при  $270-280^\circ\text{C}$ , вызывает повышение деформируемости по сравнению с исходным полимером.

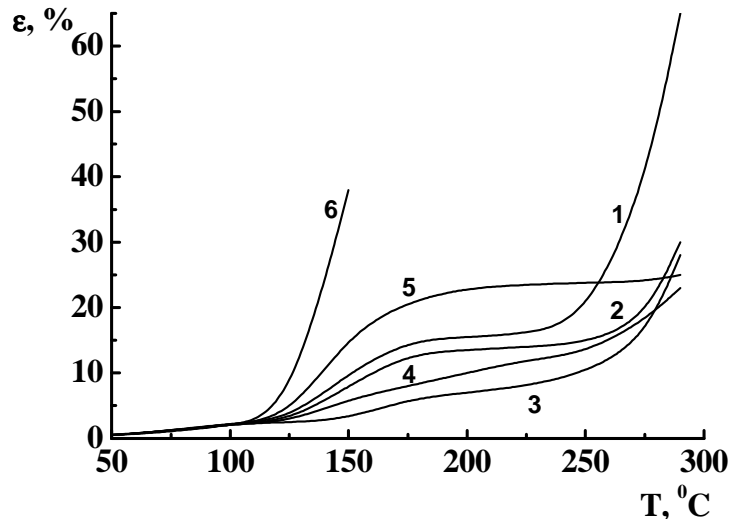


Рис.6 Термомеханические кривые пленок ПАИ-1, модифицированных глицидиловым эфиром 4-(4'-нитрофенилазо) фенола, с разной степенью этерификации  $\alpha$ : (кр. 1) – исходный ПАИ, (кр. 2) -  $\alpha = 15\%$ , (кр. 3) -  $\alpha = 30\%$ , (кр. 4) -  $\alpha = 50\%$ , (кр. 5) -  $\alpha = 80\%$ , (кр. 6) -  $\alpha = 90\%$ . Напряжение растяжения  $\sigma = 0.3$  МПа. Скорость нагревания  $10$  град/мин.

На кривых дилатометрических зависимостей (рис.7) наблюдали не сокращение размеров образцов, а, напротив, их линейный рост. Термонеобратимость (т.е. отсутствие сокращения при повторном

нагревании) указывает на повышенный уровень межцепного взаимодействия в полимерах, содержащих сильно взаимодействующие группы.

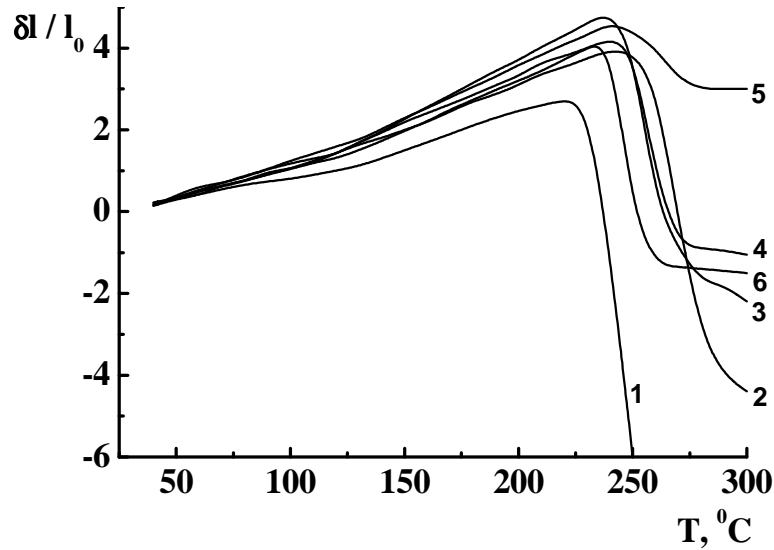


Рис. 7. Дилатометрические кривые полимеров. Напряжение растяжения  $\sigma = 0$ . Обозначение на рис. 6.

Особенностью результатов термомеханических исследований образцов (рис.6) является ярко выраженный инверсионный характер изменения относительного удлинения пленок полимеров в зависимости от степени этерификации  $\alpha$ . Величина относительной деформации  $\epsilon$  первоначально уменьшается при изменении  $\alpha$  с 15 до 30%, а затем монотонно возрастает с увеличением доли боковых хромофорных групп в полимере. Инверсионный характер зависимости проявляется резко. Так, величины модуля упругости  $E$  ( $E = \sigma/\epsilon$ , где  $\sigma = 0.3$  МПа,  $\epsilon$  – относительная деформация), рассчитанные при  $200^\circ\text{C}$ , с изменением  $\alpha$  от 0 до 90% соответственно равны 1.6, 1.88, 3.37, 2.59, 1.32 и 0.69 МПа. Максимальная величина  $E = 3.37$  МПа достигается для полимера с  $\alpha = 30\%$ , возрастая в 1,8 раза по сравнению с  $E$  для полимера с  $\alpha = 15\%$ , затем уменьшается и при максимальном содержании боковых цепей  $E$  почти в 5 раз меньше, чем для полимера с  $\alpha = 30\%$ .

Такой инверсионный характер изменения свойств модифицированных полимеров является результатом конкурирующего влияния двух процессов, ведущих к изменениям в системе межцепных связей. Это - межцепное взаимодействие, обусловленное образованием водородных связей между амидными и карбоксильными группами ПАИ, а также взаимодействие боковых хромофорных групп. В ПАИ-1, в отличие от модифицированных полимеров, нет стерических затруднений для взаимодействия полярных групп. При увеличении  $\alpha$  свыше 15% определяющую роль в формировании

упаковки надмолекулярной структуры полимеров играют звенья с боковыми группами.

Поскольку нагревание полимеров может сопровождаться процессами сшивания с образованием сетчатой структуры, были проведены опыты по установлению предела растворимости образцов в N-МП после нагревания до различных температур. Эти исследования показали, что после нагревания выше 220<sup>0</sup>С полимеры теряют растворимость, т.е. образуется сетка с химическими узлами. Конкретная температура образования сетчатой структуры зависит от  $\alpha$ . Наибольшая начальная температура образования сшивков, равная 270<sup>0</sup>С, была обнаружена для исходного ПАИ-1, наименьшая – 220<sup>0</sup>С – для полимера с  $\alpha = 90\%$ . Следовательно, нагревание образцов до 200<sup>0</sup>С в экспериментах по ориентации звеньев хромофоров в поле коронного разряда - что необходимо для проявления полимерами нелинейных оптических свойств второго порядка - не вызывает сшивание макромолекул.

Дифрактограммы полимеров с различной степенью этерификации  $\alpha$  характеризуются наличием рефлекса в области  $2\theta = 5$  град. и аморфного гало в области 15-25 град. Четкий рефлекс с межплоскостным расстоянием 1,8 нм, вероятно, связан с периодичностью межмолекулярной упаковки жестких фрагментов полимерной цепи, т.к. положение этого рефлекса практически не изменяется с ростом степени этерификации ПАИ-1. Небольшое смещение рефлекса в область более малых углов в случае этерифицированных полимеров можно объяснить конформационными перестройками полимерной цепи с боковыми хромофорными группами. Изменение профиля аморфного гало этерифицированных образцов по сравнению с исходным ПАИ-1 свидетельствует об изменениях межмолекулярной упаковки полимерных цепей.

#### **Нелинейные оптические (НЛО) свойства полимерных покрытий.**

Нелинейные оптические свойства покрытий ПАИ-1, модифицированных глицидиловыми эфирами 4-(4'-нитрофенилазо)фенола, (4-[4'-(фенилазо)-1-нафтилазо]фенола (DO13) и (2-метил-4-[4'-(фенилазо)-1-фенилазо]фенола (DY-7) изучали методом регистрации интенсивности генерации второй световой гармоники при облучении импульсным лазером (YAG-Nd<sup>3+</sup>). Длина волны падающего излучения составляла 1.064 мкм, длительность импульса 15 нс. Ориентацию хромофоров в пленочных покрытиях (полинг) проводили в поле коронного разряда. Эффективность генерации второй гармоники характеризовали нелинейным оптическим коэффициентом  $d_{33}$ .

Для образцов ПАИ, содержащих звенья 4-(4'-нитрофенилазо)фенола было показано, что коэффициент  $d_{33}$  закономерно возрастает с увеличением степени этерификации полимера, т.е. с ростом содержания хромофора (табл. 5). Максимальная величина  $d_{33}$  составила 7.6 Пм/В.

**Таблица 5**

Коэффициент  $d_{33}$  для образцов ПАИ, содержащих звенья 4-(4'-нитрофенилазо)фенола, с различной степенью этерификации  $\alpha$

Степень этерификации $\alpha$ , %	Коэффициент $d_{33}$ , Пм/В
15	2.7
30	3.3
50	4.7
80	7.6

Оценку НЛО свойств ПАИ, содержащих звенья красителей Дисперсного Оранжевого-13 (DO-13) и Дисперсного Желтого-7 (DY-7) проводили на образцах с максимально достигнутыми значениями  $\alpha$ . Оказалось, что ПАИ, содержащий звенья DY-7 с  $\alpha = 80\%$  генерирует вторую гармонику, причем коэффициент  $d_{33}$  составил 4.5 Пм/В. Для ПАИ, содержащего звенья DO-13, генерация второй гармоники не наблюдалась, что обусловлено трудностями поляризации пленки этого полимера в коронном разряде.

#### **Химическая модификация поли(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)а карбоксилсодержащими хромофорами хинолинового ряда.**

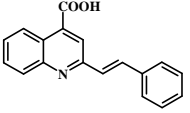
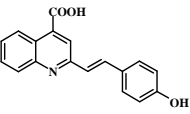
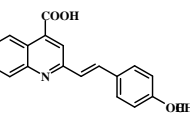
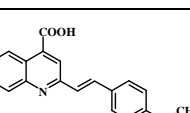
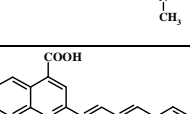
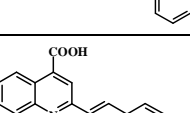
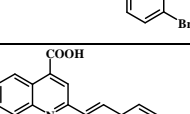
Другой способ введения боковых хромофорных групп в полимерную цепь за счет взаимодействия эпоксидной и карбоксильной группы был осуществлен путем химической модификации поли(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)а. Несомненный интерес представляют неисследованные ранее хромофоры, являющиеся производными 2-стирилхинолин-4-карбоновой кислоты. Это соединение открывает возможность удлинения системы сопряженных связей в заместителе в положении 2 и позволяет присоединить хромофор к полимерной цепи путем проведения реакции этерификации между карбоксильной группой в положении 4 хромофора и эпоксидными циклами поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)]а.

Как было показано выше, 2-стирилхинолиновые хромофоры были синтезированы по реакции Кневенагеля между 2-метилхинолиновой кислотой и ароматическими альдегидами: бензальдегид, п-

оксибензальдегид, N,N-диметиламинобензальдегид, п-бромбензальдегид, п-метоксибензальдегид (анисовый) и 3-фенилпропеновый (коричный) альдегид. Это позволило получить производные хинолина, содержащие достаточно протяженную систему сопряженных связей в заместителях в положении 2, что является необходимым условием для проявления этими соединениями НЛО свойств (таблица 6).

Таблица 6

Определенные экспериментально значения коэффициента генерации второй гармоники  $\chi^{(2)}$  кристаллов хромофоров, рассчитанная теоретически молекулярная гиперполяризуемость отдельных молекул  $\beta$  и абсорбционные максимумы  $\lambda$  (растворы в ледяной уксусной кислоте)

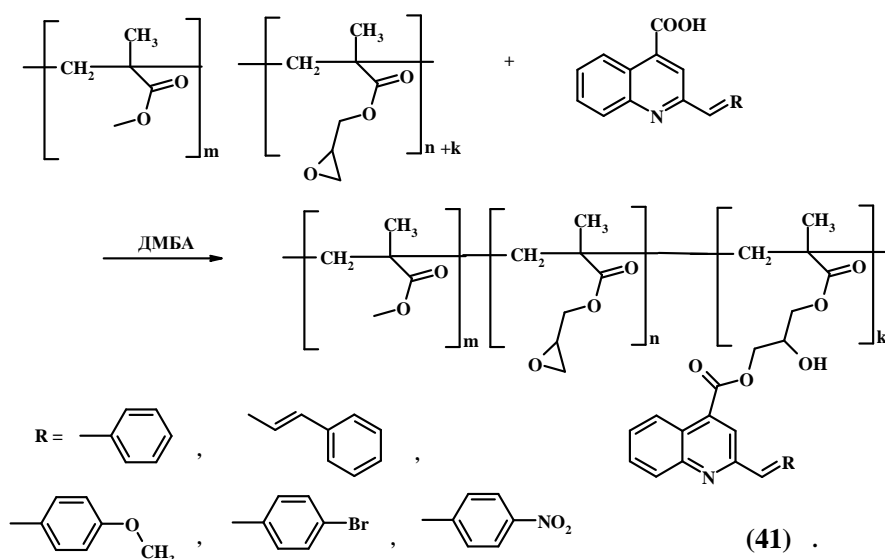
Формула хромофора	$\chi^{(2)}$ , Пм/В	$\beta$ , esu	$\lambda$ , нм.
	1,17	$1,4 \times 10^{-30}$	325
	1,04	$1,8 \times 10^{-30}$	365
	0,43	$5,7 \times 10^{-30}$	370
	2,92	$27,8 \times 10^{-30}$	375
	0,83	$3,5 \times 10^{-30}$	380
	-	$-4,9 \times 10^{-30}$	365
	-	$8,4 \times 10^{-30}$	365

В таблице 6 приведены характеристики синтезированных хромофоров. Из этих данных видно, что абсорбционные максимумы в хромофорах, в зависимости от их химического строения, располагаются в области 325 – 380 нм. Величины коэффициента молекулярной экстинкции  $\epsilon_\lambda$  изменяются от 16500 до 52000 л/(моль x см), максимальные значения  $\epsilon_\lambda$  равные 49500 и 52000 л/(моль x см) были получены в случае 2-(4-бромстирил)хинолин-4-

карбоновой кислоты и 2-(4-нитростирил)хинолин-4-карбоновой кислоты, соответственно. Как следует из данных таблицы 6, максимальное значение гиперполяризуемости  $\beta$  соответствует 2-(4-N,N-диметиламиностирил)-хинолин-4-карбоновой кислоте. Это связано с наибольшим изменением дипольного момента молекулы при электронном возбуждении, вследствие наличия в ней сильного донора – диметиламиногруппы и акцептора – цинхонинового фрагмента.

Более слабые электронодонорные заместители окси- и метоксигруппа в стирильном фрагменте хромофора незначительно влияют на расчетную величину  $\beta$ . Поскольку величины  $\beta$  отличны от нуля для всех исследованных соединений, отсутствие оцениваемых по значениям  $\chi^{(2)}$  сигналов генерации второй гармоники у Br- и NO<sub>2</sub>-производных свидетельствует о том, что таковые кристаллизуются в centrosymmetric формах, не дающих сигнала по определению.

Реакцию модификации со-(полиметилметакрилат)-(полиглицидилметакрилат)а хромофорами хинолинового ряда можно представить следующим образом:



$$m = 55 - 67, n = 29 - 45, k = 6 - 45.$$

В результате этерификации образуются тройные сополимеры, содержащие звенья 3-[4'-оксикарбонил-2'-стирилхинолин]-2-окси-1-пропилметакрилата, непрореагировавшие звенья ГМА и звенья ММА. Строение и состав сополимеров определялись по данным <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии. Степень замещения полученных полимеров хромофорами составила k = 6 – 45% (мол.) и варьировалась в зависимости от выбранного хромофора. Индексы термостойкости T<sub>5</sub> синтезированных

хромофорсодержащих сополимеров примерно на 130 °С выше их температур размягчения  $T_c$ .

Оценку интенсивности генерации второй гармоники в пленочных покрытиях проводили в условиях, указанных выше. В качестве примера на рис. 8 приведена угловая зависимость интенсивности сигнала генерации второй гармоники для сополимера поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)-со-(2-окси-3-[4'-оксикарбонил-2'-(4''-метоксистирил) хинолин]-1-пропилметакрилат)]а. Значение коэффициента  $d_{33}$ , рассчитанное из приведенных данных, составило 4.0 пм/В. Для сополимера поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)-со-(2-окси-3-[4'-оксикарбонил-2'-(4''-бромстирил) хинолин]-1-пропилметакрилат)]а, величина  $d_{33} = 0.3$  пм/В, а для сополимера поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)-со-(2-окси-3-[4'-оксикарбонил-2'-(4''-нитростирил)хинолин]-1-пропилметакрилат)]а величина  $d_{33} = 0.45$  Пм/В.

Приведенные значения  $d_{33}$  указывают на то, что синтезированные нами стирилхинолиновые кислоты, и сами по себе и в качестве хромофорных звеньев, введенных в полимеры, обладают выраженными нелинейными оптическими свойствами.

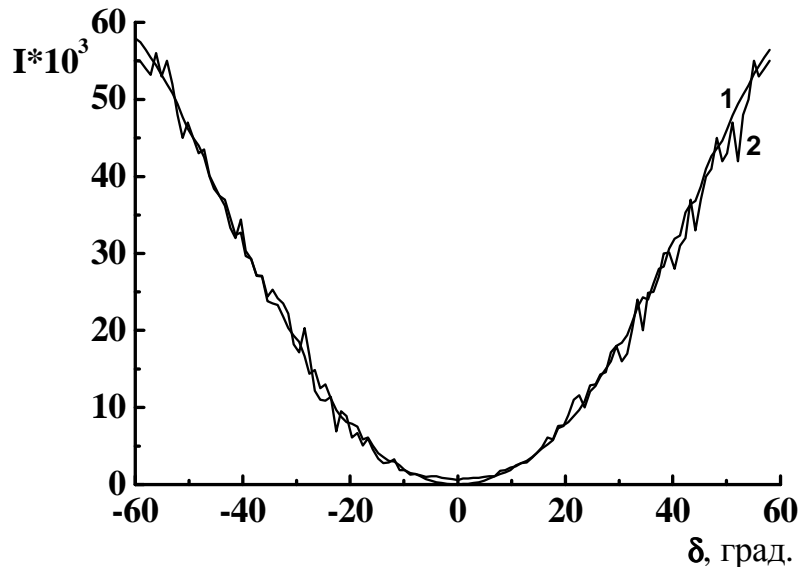


Рис. 8. Угловая зависимость интенсивности сигнала генерации второй гармоники для поляризованного образца сополимера поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)-со-(3-[4'-оксикарбонил-2'-(4''-метоксистирил) хинолин]-2-окси-1-пропилметакрилат)] (состав сополимера (мол. %) m:n:k = 65:0:35) (кр.2), и теоретически построенная кривая для расчета  $d_{33}$  (кр.1)

\*\*\*

Таким образом, в работе, с использованием химии изатина, синтезированы новые полимеры с бензазиновыми циклами, проведена химическая модификация указанных полимеров и приданы им практически важные свойства. Синтезированные металл-полимерные комплексы

сочетают хорошие термические, деформационно-прочностные свойства и растворимость с новыми функциональными свойствами (электрохимическими, оптическими, транспортными). Полученные светочувствительные полимеры, в зависимости от химического строения боковых групп, могут проявлять нелинейные оптические свойства (генерация второй гармоники) или свойства негативных фоторезистов.

В **Приложении** представлены результаты анализа синтезированных соединений методами  $^1\text{H}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

## ВЫВОДЫ

1. Развито новое научное направление в области целенаправленного синтеза новых функциональных термостойких полимеров с бензазиновыми циклами на основе изатина в основной цепи или в боковых группах. Разработаны подходы к функционализации полиимидов, полиамидоимидов, полибензоксазинов и ряда виниловых полимеров антриламидами, бихинолиловыми, пиридилхинолиновыми, стирилхинолиновыми группами, определяющими появление комплекса новых свойств (светочувствительные, фотолюминесцентные, нелинейные оптические, электрокаталитические, транспортные).
2. Разработаны методы синтеза полимерных лигандов - бихинолилсодержащих полибензоксазинов, полибензоксазионимидов, их форполимеров (полиамидокислот) и получения металл-полимерных комплексов с солями металлов Cu(I), Ru(II), Tb(III). Показано, что синтезированные полимеры обладают высокими деформационно-прочностными свойствами и термостойкостью до 320°C, а ряд металл-полимерных комплексов – высокой светочувствительностью ( $6 \times 10^3 - 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$ ), которая сохраняется при нагреве материала до 150°C.
3. Впервые на основе комплексов трис-( $\beta$ -дикетонатных) соединений Eu(III) с сополимерами N-винилкарбазола и N-метакрилоильного производного гидразида 2-(2-пиридил)-хинолин-4-карбоновой кислоты разработаны методы получения новых светоизлучающих материалов (интенсивность в области 615-618 нм люминесценции до 6000 у.е.).

4. Впервые показано, что металл-полимерные комплексы Cu(I) с бихинолилсодержащими полиамидокислотами проявляют свойства эффективных катализаторов электрохимических реакций (электрохимическое восстановление  $O_2$  до  $H_2O$  и окисление гидрохинона в бензохинон). Установлено, что активными центрами электрокатализа являются ионы Cu(I), координированные с одной бихинолильной группой.
5. На основе форполимеров полибензоксазинонов с алифатическими развязками между бис-антранилиамидными фрагментами впервые получены люминесцентные комплексы с Tb(III), перспективные в качестве светоизлучающих материалов для органических светодиодов.
6. На основе металл-полимерных комплексов полибензоксазинонимидов и их форполимеров с Cu(I) впервые получены высокоселективные газоразделительные и композиционные первопорационные мембраны (селективность при разделении пар газов  $O_2/N_2$  и  $H_2/N_2$  (14,8 и 483, соответственно, концентрирование пермеата по этилацетату при первапорационном разделении смесей этилацетата с водой до 80% мас. при потоке  $1,2 \text{ кг/м}^2$ ).
7. С использованием реакции Кневенагеля разработаны способы получения хромофоров стирилхинолинового ряда с протяженной цепью сопряжения. На основе полиглицидилметакрилата получены новые сополиметакрилаты с боковыми стирилхинолиновыми хромофорными группами, обладающие нелинейными оптическими свойствами (коэффициенты генерации второй гармоники  $d_{33}$  до  $2,0 \text{ Пм/В}$ ).
8. Разработаны методы получения глицидиловых эфиров азокрасителей и их ковалентного присоединения к цепям карбоксилсодержащих полиамидоимидов, позволяющие получать на их основе прочные хромофорсодержащие самонесущие пленки, перспективные для использования в оптоэлектронике. Композиции на основе форполимеров полибензоксазинонимидов, модифицированных глицидилметакрилатом, обладают свойствами негативных фоторезистов (пороговая светочувствительность  $30 \text{ см}^2 \text{ Дж}^{-1}$ ).

**ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Гойхман М.Я., Подешво И.В., Михайлов Г.М. Новый бифункциональный мономер – дихлорангидрид терефталоил-бис-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты и полиимиды на его основе // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70, № 2. С. 312-326.
2. Гойхман М.Я., Гофман И.В., Тихонова Л.Ю., Михайлова М.В., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Синтез и свойства полибензоксазиномимидов // Высокомолекулярные соединения. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 197 – 202.
3. Гойхман М.Я., Ромашкова К.А., Гофман И.В., Михайлова М.В., Лебедева Г.А., Павлов О.В., Кудрявцев В.В. Синтез и исследование полимеров с имидными звеньями в основной цепи для фоточувствительных композиций // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 3. С. 473-480.
4. Sazanov Yu.N., Goykhman M.Ya., Podeshvo I.V., Fedorova G.N., Mikhailov G.M., Kudryavtsev V.V. Thermochemistry of Polymers Based on Vanillic Acid // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1999. V. 55. № 3. P. 721-726.
5. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. Новые светочувствительные материалы на основе полимерно-металлических комплексов // Оптический журнал. 2001. Т. 68. № 11, С. 67-71.
6. Сазанов Ю.Н., Подешво И.В., Михайлов Г.М., Федорова Г.Н., Гойхман М.Я., Лебедева М.Ф., Кудрявцев В.В. Полимерные материалы на основе ванилиновой кислоты // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 73. № 5. С. 795-798.
7. Гойхман М.Я., Гофман И.В., Подешво И.В., Александрова Е.Л., Поздняков А.О., Кудрявцев В.В. Новые полимеры с бихинолиловыми звеньями в основной цепи и их комплексы с Cu(I): синтез и фотофизические свойства // Высокомолекулярные соединения. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1045-1052.
8. Лебедев Э.А., Гойхман М.Я., Компан М.Е., Кудоярова В.Х., Подешво И.В., Теруков Е.И., Кудрявцев В.В.. Оптические и электрические свойства полиамидокислоты и металл-полимерного комплекса с Tb<sup>2+</sup> на ее основе // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 844-845.
9. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Гофман И.В., Кудрявцев В.В. Светочувствительные свойства новых фотопроводящих полимеров на основе бихинолиловых комплексов рутения // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 846-847.

10. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Субботина Л.И., Ромашкова К.А., Гофман И.Ф., Кудрявцев В.В., Якиманский А.В. Оптические и светочувствительные свойства гребнеобразных полиамидоимидов // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 849-852.
11. Polotskaya G.A., Kuznetsov Yu.P., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Maricheva T.A., Kudryavtsev V.V. Pervaporation membranes based on imide-containing poly(amic acid) and poly(phenylene oxide) // Journal of Applied Polymer Sciences. 2003. V. 89. № 9. P. 2361-2368.
12. Лебедев Э.А., Гойхман М.Я., Цэндин К.Д., Подешво И.В.. Токовая неустойчивость с S-образной вольтамперной характеристикой в слоях металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb<sup>3+</sup> // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 9. С. 1115-1117.
13. Гойхман М.Я., Субботина Л.И., Гофман И.В., Якиманский А.В., Бурсиан А.Э., Лукошкин В.А., Федорова Г.Н., Сидорович А.В., Праслова О.Е., Смирнов Н.Н., Абалов И.В., Кудрявцев В.В. Полиамидоимиды с боковыми хромофорными группами // Известия АН. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1438-1445.
14. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. Светочувствительные свойства и механизм фотогенерации носителей заряда в полимерных слоях, содержащих металло-органические комплексы // Оптический журнал. 2005. Т. 39. № 7. С. 880-884.
15. Polotskaya G., Goikhman M., Podeshvo I., Kudryavtsev V., Pientka Z., Brozova L., Bleha M. Gas transport of polybenzoxazinoneimides and their prepolymers // Polymer. 2005. V. 46. P. 3730-3736.
16. Сидорович А.В., Гойхман М.Я., Субботина Л.И., Праслова О.Е., Григорьев А.И., Кудрявцев В.В. Термомеханические свойства хромофорсодержащих сополимеров, полученных модификацией полиамидоимида // Высокомолекулярные соединения. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1408-1417.
17. Гойхман М.Я., Подешво И.В., Магдесиева Т.В., Никитин О.М., Бутин К.П., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В. Синтез и электрохимические свойства комплексов Ru(II) с полиамидокислотами – форполимерами полибензоксазинонов // Высокомолекулярные соединения А. 2006. Т. 48. № 4, С. 580-588.
18. Polotskaya G.A., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Polotsky A.E., Cherkasov A.N.. Polybenzoxazinoneimides and their prepolymers as the promising membrane materials // Desalination. 2006. V. 200. № 1-3. P. 400-402.

19. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Субботина Л.И., Смирнов Н.Н., Бурсиан А.Э., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В. Нелинейные оптические и светочувствительные свойства полиамидоимидов, содержащих промышленные азокрасители // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 11. С. 1381-1384.
20. Гойхман М.Я., Ромашкова К.А., Н.Н. Смирнов, А.Ю. Ершов, И.В. Гофман, В.А. Лукошкин, А.В. Якиманский, В.В. Кудрявцев. Синтез и свойства сополимеров глицидилметакрилата с боковыми хромофорными группами // Высокомолекулярные соединения. А. 2007. Т. 49, № 7. С. 1170-1180.
21. Свешникова Е.Б., Ермолаев В.Л., Шабля А.В., Гойхман М.Я., Якиманский А.В., Подешво И.В., Кудрявцев В.В.. Пути дезактивации электронного возбуждения ионов комплексов лантаноидов в полимерах с функциональными группами // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 102, № 5. С. 778-785.
22. Магдесиева Т.В., Долганов А.В., Якиманский А.В., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. Электрохимический синтез и исследование каталитических свойств Cu-содержащих полигетероариленов // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 10. С. 1194-1205.
23. Магдесиева Т.В., Долганов А.В., Полещук П.М., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. Электрохимическое и квантово-химическое исследование комплексов Cu(I) и Cu(II) с бихинолил-содержащими мономерными и полимерными лигандами // Известия РАН. Серия химическая. 2007. № 7. С. 1331-1340.
24. Magdesieva T.V., Dolganov A.V., Yakimansky A.V., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Kudryavtsev V.V. New Cu(I) complexes with biquinolyl-containing polymer ligands as electrocatalysts for O<sub>2</sub> activation in the oxidation of alcohols // Electrochimica Acta. 2008. V. 53. P. 3960-3972.
25. Лебедев Э.А., Гойхман М.Я., Жигунов Д.М., Подешво И.В., Никитин С.Е., Форш П.А., Кудрявцев В.В., Якиманский А.В. Собственная люминесценция Tb в металл-полимерных комплексах полиамидокислот. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 5. С. 618–622.
26. Якиманский А.В., Краковяк М.Г., Гойхман М.Я., Смыслов Р.Ю., Подешво И.В., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Ануфриева Е.В. Люминесценция ионов тербия и европия в металлополимерных комплексах на основе полиамидокислот с арилкарбоксамидными группировками в основной цепи полимера // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. Т. 52. № 1. С. 32–37.

27. Гойхман М.Я., Подешво И.В., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Гофман И.В., Смыслов Р.Ю. Полимерные лиганды на основе полиамидо-кислот с антраниламидными звеньями в основной цепи и металл-полимерные комплексы, включающие такие лиганды // Патент Российской Федерации № 2352594, БИ №11 20.04.09, (дата приоритета 04.06.2007).

Бесплатно

Автореферат отпечатан в ИВС РАН. Ризография.  
Тираж 120 экз.