

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

САВЧЕНКО Ірина Олександрівна

**Дослідження можливостей синтезу полімерів
з внутрішньомолекулярним переносом енергії**

02.00.06. - хімія високомолекулярних сполук

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук НЗУК

Київ - 1996

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00740070 (1)

AB 34.059

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського університету ім.Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Сиром'ятніков Володимир Георгійович

Науковий консультант: кандидат фіз.-мат.наук, доцент
Яцук Валерій Миколайович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Шерстюк Валентин Петрович

доктор хімічних наук
Замотаєв Павло Васильович

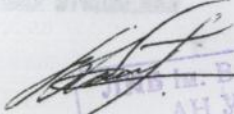
Провідна організація: Інститут хімії високомолекулярних
сполук НАН України, м.Київ

Захист дисертації відбудеться "19" березня 1996р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.24 в Київському університеті імені Тараса Шевченка за адресою: Київ-17, вул.Володимирська, 64, хімічний факультет, ауд.518.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Київського університету ім.Тараса Шевченка за адресою:Київ, вул.Володимирська,58.

Автореферат розісланий "8" лютого 1996р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої Ради


КИСІЛЬ В.М.
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми . Однією з важливих, непростих, але надто перспективних проблем полімерної науки є проблема створення "розумних" полімерів, до яких належать, зокрема, полімери з направленим внутрішньомолекулярним переносом енергії. Цей перенос може відбуватися як вздовж макромолекули, так і в окремій ланці або боковому ланцюзі. Ці полімери можуть бути використані, по-перше, для створення вискоєфективних внутрішньоланцюгових фотостабілізаторів полімерних матеріалів, що діють як гасники збуджених станів макромолекул полімера за механізмом переносу енергії на ланку стабілізатора. Вивчення питання переносу енергії у полімерах являє значний інтерес для загального розуміння процесу фотостабілізації .

Полімерні матеріали , які стійкі до дії світла та інших природних факторів, необхідні для будівництва, сільського господарства, космічних досліджень, для економії ресурсів та енергозбереження через подовження строку їх експлуатації.

По-друге, можливе принципово нове їх застосування - як базових елементів оптоелектронних пристроїв нової генерації. У пристроях молекулярної електроніки - це екситонні вентилі, імпульсні генератори світла, лінії затримки.

Сучасна мікроелектроніка базується на планарній технології виробництва мікромініаторних інтегральних схем і використанні неорганічних матеріалів. Однак поряд з подальшим розвитком традиційної "кремнієвої" мікроелектроніки ведеться широкий пошук принципово нових рішень, які б привели до значного розширення можливостей цієї області, яка важлива для нормального функціонування і подальшого прогресу сучасного суспільства. Один із напрямків, який в останні роки одержав назву "молекулярна мікроелектроніка", заснований на спробах використовувати окремі великі органічні молекули як елементну базу мікроелектронних пристроїв.

Для органічних та елементарноорганічних речовин в конденсованому стані (молекулярні кристали та полімери) характерні достатньо слабкі міжмолекулярні зв'язки, тому органічна молекула у конденсованому стані зберігає свою індивідуальність, а властивості органічних кристалів являють собою своєрідний симбіоз властивостей індивідуальних молекул і колективних властивостей кристалу. Це дозволяє сподіватись на створення на базі твердих органічних речовин і полімерів приладів з принципово відмінними, більш широкими, ніж традиційні, можливостями .

Робота виконувалась у рамках держбюджетної теми Кабінету Міністрів України (№ держреєстрації 0194У017898) : "Дослідження

фотоперетворень, деструкції та фотостабілізації в композиційних інформаційних середовищах та синтетичних полімерах" та теми № 956 "Внутрішньоланцюгові термостабілізатори, антиоксиданти та антиради, як хімічні добавки до синтетичних полімерів", проект 6.5 науково-технічної програми "Нові хімічні речовини і матеріали малотонажного виробництва для заміни імпортованих" Мінпрому України .

Мета роботи. Моделювання та синтез мономерних та полімерних молекулярних структур, в яких мобільні триплетні збудження могли б розповсюджуватися односторонньо, причому початкове збудження повинно генеруватися у певному конкретному елементі системи; синтез відповідних мономерів та дослідження їх полімеризаційної здатності у процесах радикальної гомо- та кополімеризації у взаємозв'язку з хімічною будовою, вивчення основних властивостей цих сполук, а також деяких фотохімічних перетворень і можливостей їх використання у реєструючих матеріалах для несрібних процесів запису інформації; синтез та дослідження нового ряду мономерів - (ди)феніл(мет)акрилатів, які мають гетероциклічний замісник - імідний цикл різноманітного заміщення.

Наукова новизна. Вперше реалізована фізична модель та синтезовані мономерні і полімерні молекулярні структури з направленим переносом енергії синглетних та триплетних електронних збуджень. Знайдено чотири шляхи синтезу відповідних структур, в яких відбувається перенос енергії електронного збудження: синтез модельних сполук, що складаються з кількох незалежних π -електронних систем; синтез мономерів на основі окси(ди)фенілїмідів; синтез полімерів з цих мономерів; синтез кополімерів альтернантного складу. З аналізу спектрів поглинання та люмінесценції встановлено, що в одержаних модельних сполуках перенос енергії відбувається за двома механізмами. Одержаний ряд нових мономерів - акрилоїльних та метакрилоїльних похідних оксифенілїмідів та оксидифенілїмідів. Розраховані параметри кополімеризації для деяких з цих мономерів, а саме імідо-(ди)феніл(мет)акрилатів. При фотохімічному дослідженні дії УФ-випромінювання на ці мономери виявлено, що фотохімічне перегрупування Фріса приводить до утворення оксикетонних структур. Встановлено, що імідо(ди)феніл(мет)акрилати при введенні у полімерні ланцюги виявляють термостабілізуючий вплив та антиоксидантну дію.

Практична цінність роботи. Одержані у роботі результати становлять теоретичну базу цілеспрямованого синтезу фотостабілізаторів полімерних матеріалів і дозволяють конструювати та синтезувати модельні сполуки і

макромолекули, що можуть бути використані як базові елементи молекулярної електроніки.

Розроблені практичні препаративні методики синтезу мономерних і полімерних імідо(ди)фенілметакрилатів з заданим комплексом корисних властивостей.

Виявлено ефективну термостабілізуючу та антиоксидантну дію імідо(ди)феніл(мет)акрилатів у кополімерах із стиролом і нонілметакрилатом. Показана можливість використання останніх як носіїв для термопластичного запису інформації з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Розроблено та випущено на виробничому об'єднанні "Барва" (м.Івано-Франківськ) дослідну партію м-нітрофтальмідофенілметакрилату, в якому відбувається направлений перенос енергії електронного збудження, і який являється ефективним термо- та фотостабілізатором.

Основні положення, що вносяться на захист .

1. Експериментальні та теоретичні дані по розробці і синтезу молекулярних структур з заданим комплексом властивостей:

1.1. Дані по синтезу модельних сполук на основі імідів, які містять кілька незалежних π -електронних систем;

1.2. Дані про залежність механізму переносу енергії електронного збудження у синтезованих сполуках від їх будови.

2. Експериментальні дані по способам синтезу нових рядів (мет)акрилових мономерів , зв'язок їх реакційної здатності з будовою.

3. Дані про залежність полімеризаційної здатності мономерів від електроноакцепторності гетероциклічного замісника при кополімеризації.

4. Розробка нових полімерних носіїв інформації з підвищеною термостійкістю.

Обсяг та структура дисертації . Дисертація складається з вступу, шести глав, висновків, списку літератури, що включає 204 найменування, додатку. Робота викладена на 150 сторінках машинописного тексту, містить 22 малюнки і 14 таблиць.

Апробація роботи Матеріали дисертації доповідалися на науковій конференції КУ (Київ,1993р.), IX та X міжнародних наукових конференціях "Модифікація полімерів" (Польща, Душнікі-Здруй, 1993р., Кудова-Здруй, 1995р.), Українському постійно діючому семінарі "Проблеми фотохімії світлочувливих мономер-олігомерних і полімерних систем" (Львів,1993р., Трускавець,1994р.), міжвузівському і міжінститутському семінарі наукового напрямку "Молекулярна і між

інститутському семінарі наукового напрямку "Молекулярна електроніка" АН Вищої школи України (Київ, 1994р.), науково-практичній конференції "Наукомісткі технології подвійного призначення" (Київ, 1994р.), науково-технічній конференції "Перспективи розвитку промислових пластмас в Україні" (Львів, 1995р.), українському постійно діючому семінарі "Проблеми фотохімії і фотофізики світлочутливих полімеризаційноздатних матеріалів" (Трускавець, 1995р.), міжнародній (Україна-США) школі-конференції "Електронні процеси в органічних матеріалах" (Пуца-Водиця, 1995р.), VII Міжнародній конференції по фотоактивним системам (США, Пало-Альто 1995р.), VII Українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995р.).

Публікації За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті та тези 4-х доповідей.

Особистий внесок дисертанта. У ході опрацювання теми дисертації особисто автором були виконані синтези модельних сполук, мономерів та кополімерів на основі імідів; дослідження всього комплексу властивостей одержаних сполук. Дисертанту належить вирішальна роль в інтерпретації експериментальних даних.

Методологія та методи дослідження. Основні положення та висновки дисертаційної роботи сформульовані на основі всебічного аналізу наукової літератури за темою дисертації та підтверджені власними експериментами. При цьому автором використаний широкий набір сучасних методів дослідження - основні результати роботи одержані при використанні спектральних, термохімічних та хімічних методів.

Для дослідження переносу енергії у синтезованих сполуках використовували спектри поглинання, флуоресценції і фосфоресценції.

Фотоперегрупування Фріса вивчали за зміною спектрів поглинання при УФ-опроміненні зразків.

Термостабільність кополімерів визначали, засосовуючи метод динамічного термогравіметричного аналізу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі до дисертаційної роботи обґрунтована актуальність проблеми та сформульована мета роботи.

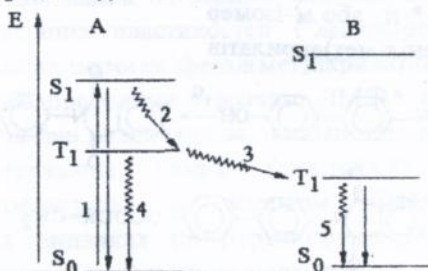
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У першій главі систематизовані літературні дані по проблемі переносу і міграції енергії у полімерах, огляд прикладних аспектів цієї проблеми, зокрема щодо розвитку нової науки - мікроелектроніки. Проаналізовано роботи у цій області.

2. СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУР З ЗАДАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

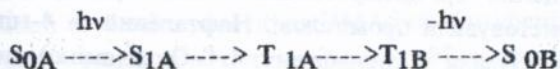
Глава присвячена синтезу модельних сполук, що містять кілька незалежних π -електронних систем на основі окси(ди)фенілімідів; синтезу (ди)феніл(мет)акрилатів, що вміщують як замісник в м- і п-положеннях бензольного ядра імідний цикл різноманітного заміщення. Викладені необхідні вимоги до конструювання молекулярних структур, в яких мобільні триплетні збудження могли б розповсюджуватися лише в одну сторону, причому початкове збудження генерувалося б у певному конкретному елементі системи.

Такі електронні процеси можуть відбуватися у сполучі, що містить дві незалежні π -електронні системи (А та В) із слідуючим розташуванням енергетичних рівнів (рис.1). Якщо у такій схемі будуть виконуватися умови, що $E_{T1}(A) > E_{T1}(B)$ і одночасно $E_{S1}(A) < E_{S1}(B)$, тоді квантом з енергією $h\nu = E_{S1}(A)$ можна збудити синглетний рівень S_1 системи А (рис.2, процес 1),



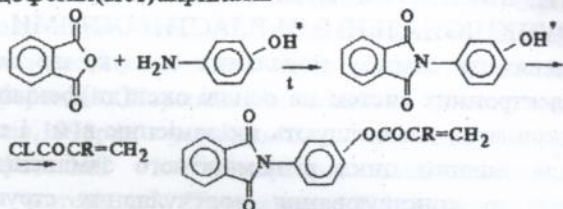
не збудивши S_1 системи В. Частина енергії за рахунок синглет-триплетної конверсії передається на триплетний рівень T_1 системи А (процес 2), а далі може передатися на T_1 системи В (процес 3), якщо системи знаходяться на відстані одна від одної $\sim 15-20 \text{ \AA}$. Якщо останній процес досить ефективний, то експериментально при переході від систем А і В до сполуки АВ повинно спостерігатися падіння інтенсивності або навіть зникнення фосфоресценції системи А (процес 4), а проявлятися тільки фосфоресценція системи В (процес 5).

Якщо енергія квантів збудження відповідає співвідношенню $E_{S1}(A) < h\nu < E_{S1}(B)$, процес буде одностороннім і буде здійснюватися за схемою:



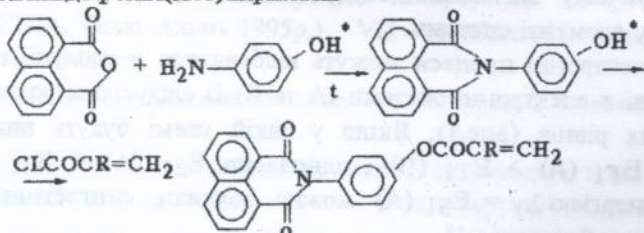
У загальному вигляді синтез мономерів можна здійснити за слідуючими схемами:

1) для фталімідофеніл(мет)акрилатів



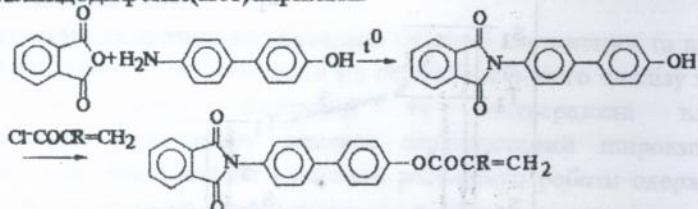
, де R - H або CH₃; * - п- або м-ізомер

2) для нафталімідофеніл(мет)акрилатів



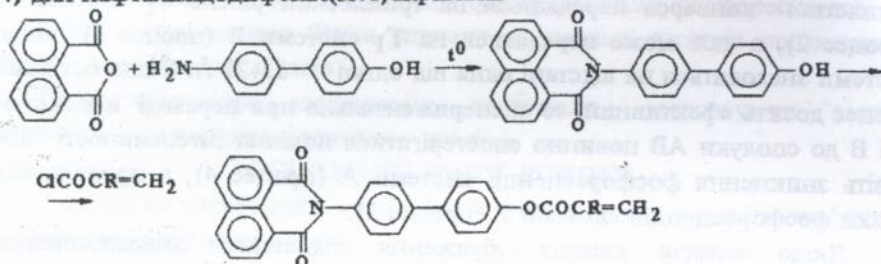
, де R - H або CH₃; * - п- або м-ізомер

3) для фталімідодифеніл(мет)акрилатів



де R - H або CH₃

4) для нафталімідодифеніл(мет)акрилатів



де R - H або CH₃

Із ангідридів заміщених 1,2-дикарбонових кислот фталевий та 3-нітро-фталевий - використовували промислові. Нафталевий та 4-нітронафталевий ангідриди синтезували з аценафтену. 4,4'-Окси(аміно)-дифеніл одержували із бензидину.

Оксифеніліміди одержували конденсацією еквімолярних кількостей вищевказаних ангідридів та м- або п-амінофенолу в оцтовій кислоті при кип'ятінні. Оксифеніліміди синтезували також конденсацією в оцтовій кислоті при кип'ятінні еквімолярних кількостей вищевказаних ангідридів і бензидину або 4,4'-окси(аміно)-дифенілу.

Імідо(ди)феніл(мет)акрилати синтезували ацилюванням окси(ди)-фенільних похідних хлорангідридами акрилової та метакрилової кислот у сухому ацетоні або діоксані у присутності триетиламіну як акцептора НСІ. Всі одержані мономери - тверді речовини, стійкі при зберіганні (таб.1,2).

Для доведення будови мономерів використовували дані елементного аналізу, ПМР- та ІЧ-спектроскопії.

3. КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ІМІДО(ДИ)ФЕНІЛ(МЕТ)АКРИЛАТІВ

З метою визначення параметрів Q і e схеми Алфрея-Прайса і оцінки можливостей введення ланок одержаних мономерів у полімерні системи для надання їм заданих властивостей ("легування") була досліджена кополімеризація деяких імідо(ди)феніл(мет)акрилатів із стиролом.

Кополімеризацію проводили у розчині ДМФА при 80°C . Ініціатор - АІВН. Склад кополімерів визначали за даними елементного аналізу.

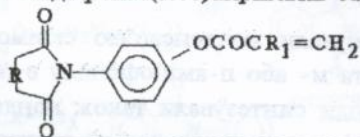
На основі одержаних даних (див.табл.3) були розраховані константи кополімеризації за методом Файнмена-Росса (вихід кополімерів у всіх випадках не перевищував 10%). За значеннями констант кополімеризації розраховано параметри Q і e .

Значення $e=0,85$ (мономер XIV) і $0,93$ (мономер XX) говорять про високий індекс реакційної здатності цих мономерів, причому сумарний електронний вплив гетероциклічного замісника подібний хлору у м-хлорфенілметакрилаті. ($Q=1,81$ та $e=0,93$).

Значення резонансного фактору $Q=1,83$ при наявності п-фталімідофенільного замісника у фенілметакрилаті вище, ніж у випадку м-фталімідного (1,42). Значення резонансного фактору найбільш низьке при наявності п-нафталімідного замісника ($Q=0,91$).

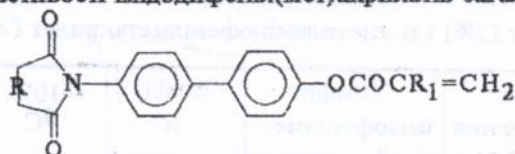
Для вирішення задач підвищення термостійкості кополімерів стиролу з нонілметакрилатом (НМА), які використовуються як термопластичні шари в носіях таких важливих процесів як термопластичний запис, були одержані терполімери стирол:НМА:імідо(ди)фенілметакрилат, де останній береться у малій кількості як "легуочий" мономер.

Таблиця 1. Властивості імідофеніл(мет)акрилатів загальної формули:



Шифр мономера	R	R ₁	Ізомер	T _{пл.} , °C	Вихід, %	Вміст азоту, %	
						знайдено	розраховано
I	C ₆ H ₄	CH ₃	п-	208	85	4.52;4.56	4.56
II	C ₆ H ₄	CH ₃	м-	126	80	4.59;4.62	4.56
III	C ₆ H ₄	H	п-	170	52	4.68;4.72	4.78
IV	C ₆ H ₄	H	м-	110	47	4.76;4.80	4.78
V	3-NO ₂ - C ₆ H ₃	CH ₃	п-	209	88	7.88;7.92	7.95
VI	3-NO ₂ - C ₆ H ₃	CH ₃	м-	105	65	7.86;7.92	7.95
VII	3-NO ₂ - C ₆ H ₃	H	п-	207	70	8.26;8.30	8.28
VIII	3-NO ₂ - C ₆ H ₃	H	м-	135	64	8.28;8.33	8.28
IX	4-NO ₂ - C ₆ H ₃	CH ₃	п-	183	75	7.90;7.94	7.95
X	4-NO ₂ - C ₆ H ₃	CH ₃	м-	125	62	7.92;7.96	7.95
XI	4-NO ₂ - C ₆ H ₃	H	п-	180	70	8.24;8.28	8.28
XII	4-NO ₂ - C ₆ H ₃	H	м-	162	64	8.28;8.32	8.28
XIII	C ₈ H ₈	CH ₃	п-	275	53	4.00;4.20	3.95
XIV	C ₈ H ₈	H	п-	227	50	3.98;4.02	4.08
XV	4-NO ₂ - C ₈ H ₇	CH ₃	п-	250	54	6.18;6.40	6.94
XVI	4-NO ₂ - C ₈ H ₇	CH ₃	м-	205	45	6.74;6.90	6.94
XVII	4-NO ₂ - C ₈ H ₇	H	п-	315	48	7.02;7.20	7.20
XVIII	4-NO ₂ - C ₈ H ₇	H	м-	235	44	6.96;7.02	7.20

Таблиця 2. Властивості імідодифеніл(мет)акрилатів загальної формули:



Шифр мономера	R	R ₁	Ізомер	T _{пл.} , °C	Вихід, %	Вміст азоту, %	
						знайдено	розраховано
XIX	C ₆ H ₄	CH ₃	п-	260	55	4.02; 4.12	3.67
XX	3-NO ₂ - C ₆ H ₃	CH ₃	п-	272	70	6.40; 6.56	6.54
XXI	3-NO ₂ - C ₆ H ₃	H	п-	255	60	7.02; 7.12	7.19
XXII	C ₈ H ₈	CH ₃	п-	220	20	3.00; 3.20	3.23
XXIII	4-NO ₂ - C ₈ H ₇	CH ₃	п-	280	54	5.90; 6.02	6.03

Табл.3. Параметри кополімеризації синтезованих мономерів із стиролом (80°C, 10%-ний розчин ДМФА, 1% АІБН)

Імідо(ди)феніл- метакрилат	r ₁	r ₂	r ₁ *r ₂	1/r ₂	Q	e
II	0.43	0.20	0.086	5.0	1.42	0.775
XIV	0.22	0.29	0.064	3.45	0.91	0.85
XX	0.36	0.14	0.050	7.10	1.81	0.93

Кополімеризацію проводили з 2% пероксиду бензоїлу від маси кополімерів в етилацетаті (табл.4).

Проведені методом ДТГА випробування показали, що досить перспективним може бути використання як "легуючих" - мономерів з фталімідними циклами.

Антиоксидантну дію "легуючих" мономерів вивчали методом диференційного термогравіметричного аналізу у атмосфері повітря.

З аналізу одержаних даних видно, що найкращий результат спостерігається у випадку використання м-нітронафталімідофенілметакрилату (T_{10%}=326°C), м-ізомери ефективніші за п-ізомери, а мономери, що містять нафталімідний цикл, більш ефективні, ніж фталімідвісні.

Таблиця 4. Властивості кополімерів стирол:нілметакрилат:імідофенілметакрилат (2%) і п-апетиламінофенілметакрилат (XXIV) (2%).

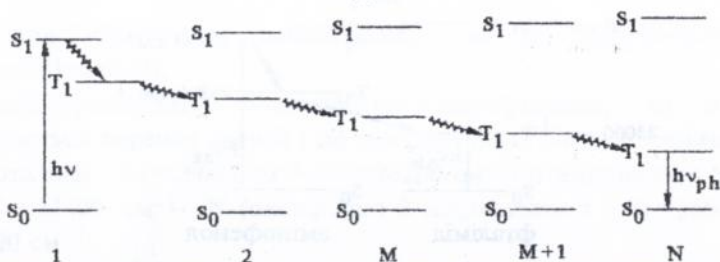
№	Мольне співвідношення стирол:НМА	Шифр імідофенілметакрилату	Вихід, %	T _{10%} , °C	T _{розм.} , °C
1	4:1			284	
2	4:1	XXIV		306	
3	4:1	I	69	315	60-73
4	4:1	II	61	323	65-82
5	4:1	V	63	318	69-80

4. СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОДЕРЖАНИХ МОДЕЛЬНИХ СПОЛУК

Для розробки сучасних компонентів для мікроелектроніки та техніки можуть бути використаними полімери та молекулярні системи з внутрішньомолекулярним перенесенням енергії. Як екситонні перетворювачі можуть застосовуватись макромолекули, в яких екситони розповсюджуються тільки в одному певному напрямку. Існують три можливості таких енергетичних переходів у полімерах: в основному ланцюзі, у бічних групах та у макромолекулярних фрагментах.

Відомо, що перенос енергії у полімерних макромолекулах відбувається шляхом випадкових блукань некогерентних екситонів між сусідніми ланками у макромолекулі. Направлений рух екситонів у макромолекулі можливий, коли існує пониження енергетичних рівнів від ланки до ланки вздовж макромолекулярного ланцюга. У загальному випадку є три варіанти вигідного розташування енергетичних рівнів: а) енергія синглетних рівнів зменшується вздовж ланцюга, б) енергія триплетних рівнів зменшується вздовж ланцюга, в) обидві енергії і синглетного і триплетного станів зменшуються від ланки до ланки.

З нашої точки зору найбільш цікава ситуація створюється тоді, коли значення енергії першого синглетного збудженого стану початкової ланки нижче, ніж у інших ланок у макромолекулі, але поступове зниження триплетних рівнів має місце вздовж ланцюга. Тільки в цьому випадку селективне збудження першої ланки у макромолекулі веде до керованого (в одному напрямку) переносу енергії електронного збудження від першої до останньої ланки вздовж макромолекули



Якщо в першій ланці початковий струм I_0 екситонів генеруються в одиницю часу, можна показати, що значення струму (це значення ми вводимо як кількість (N) екситонів, що проходять через переріз макромолекули в одиницю часу) між ланками m та $m+1$:

$$I_m = dN_m / dt = I_0 \beta^m (1 - \beta e^{-\Delta E/kt})^m$$

де ΔE - різниця між енергетичними рівнями сусідніх ланок, β - вірогідність переносу енергії між сусідніми ланками, не зважаючи на боковий перенос. Маючи на увазі спонтанну дезактивацію (α) в кожній ланці макромолекули і процеси бокового переносу, одержуємо такий вираз для струму екситонів для певної ланки макромолекули (n):

$$I_n = I_0 (1 - \alpha / 1 + e^{-\Delta E/kt})^n$$

Для триплетних екситонів у ароматичних полімерів $\alpha = 10^{-5}$. Тоді для $n = 10^4$ та $E \gg kT$ $I_n / I_0 \sim 0,9$. Так що втрати екситонів для такої моделі майже непомітні, що дає змогу практичного використання явища направлено перенесення енергії.

Представлені нижче сполуки складаються з кількох незалежних π -електронних систем з необхідним розташуванням енергетичних рівнів.

Для дослідження перенесення енергії електронного збудження в одержаних модельних сполуках вивчалися їх спектри поглинання, флуоресценції та фосфоресценції.

Аналіз спектрів поглинання N -(оксифеніл)-фталіміду та його фрагментів фталіміду і p -амінофенолу (рис.2), а також порівняння їх з відповідними спектрами флуоресценції дають слідуючі значення енергій перших збуджених синглетних рівней для фталіміду $S_1 = 32000 \text{ см}^{-1}$; p -амінофенолу - $S_1 = 29700 \text{ см}^{-1}$; N -(оксифеніл)-фталіміду - $S_1 = 30460 \text{ см}^{-1}$.

Таке розташування синглетних рівней виключає синглет-синглетну передачу енергії електронного збудження від S_1 p -амінофенольного фрагменту до S_1 фталімідного при селективному збудженні першого.

Можливість триплет-триплетного переносу енергії можна оцінити за одержаними спектрами фосфоресценції (рис.2).

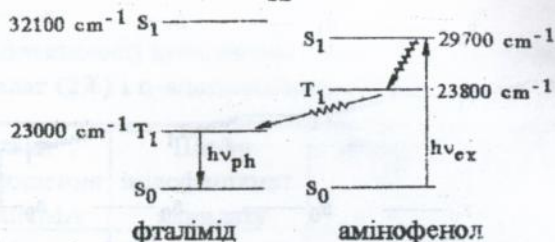
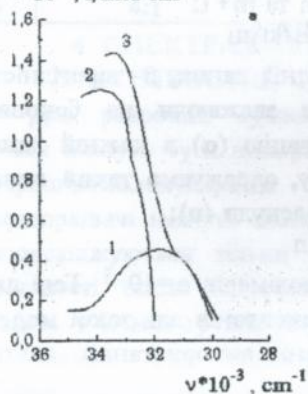
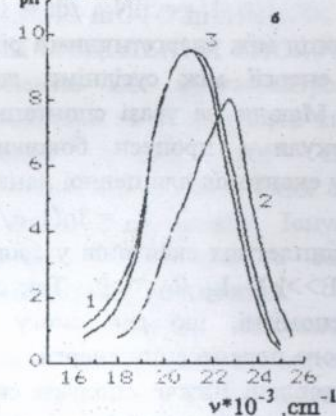


Рис.2. Спектри поглинання (а) 1-амінофенолу, 2-фталіміду, 3-оксифеніл-фталіміду; спектри фосфоресценції (б): 1-фталімід, 2-амінофенол; 3-оксифенілфталімід (діоксан, $C=10^{-4}$ моль/л, $T=77\text{K}$, $\lambda_{\text{ex}}=337\text{ nm}$).

$\epsilon \cdot 10^{-4}, \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$



$I_{\text{ph}}, \text{ arb. un.}$



Спектральні дані дають наступні положення триплетних енергетичних рівней: фталімід $T_1=23000\text{ cm}^{-1}$, *p*-амінофенол $T_1=23800\text{ cm}^{-1}$, *N*-(оксифеніл)-фталімід $T_1=23000\text{ cm}^{-1}$.

Таким чином, при селективному збудженні синглетного рівня ланок *p*-амінофенолу спостерігається фосфоресценція тільки ланок фталіміду. Це свідчить про те, що у даній сполуці дійсно відбувається односторонній перенос енергії триплетних електронних збуджень.

При переході до розгляду мономерів і полімерів на їх основі спостерігається зсув максимумів поглинання і фосфоресценції у короткохвильову область, що видно на прикладі *p*-фталімідо-фенілметакрилату (ФТФМА): $S_1=27400\text{ cm}^{-1}$, $T_1=20000\text{ cm}^{-1}$; полі-ФТФМА $S_1=27400\text{ cm}^{-1}$, $T_1=20000\text{ cm}^{-1}$.

Зниження енергії першого збудженого синглетного рівня призводить до зникнення направленного переносу енергії триплетних

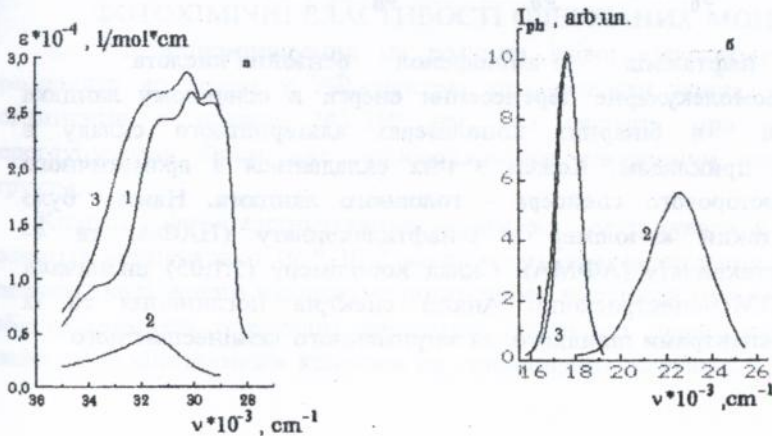
електронних збуджень в п-ФТПМА, як це відбувається в N-(оксибеніл)фталіміді.

Якщо розглядати N-оксибеніл-3-нітрофталімід, то в ньому спостерігається перенос енергії і по триплетним, і по синглетним рівням: 3-нітрофталімід $S_1=26600 \text{ см}^{-1}$, $T_1=20200 \text{ см}^{-1}$, п-амінофенол $S_1=29700 \text{ см}^{-1}$, $T_1=23800 \text{ см}^{-1}$, N-(оксибеніл)-3-нітрофталімід $S_1=26600 \text{ см}^{-1}$, $T_1=20200 \text{ см}^{-1}$.

В п-(3-нітрофталімід)фенілметакрилаті (НФТПМА) і полі-НФТПМА не відбувається зміни енергії енергетичних рівнів, як це спостерігалось в п-ФТПМА, і за спектрами поглинання, флуоресценції та фосфоресценції встановлені слідувачі значення енергій: п-НФТПМА $S_1=26600 \text{ см}^{-1}$, $T_1=20200 \text{ см}^{-1}$, полі-НФТПМА $S_1=26600 \text{ см}^{-1}$, $T_1=20200 \text{ см}^{-1}$. Звідки можна зробити висновок, що при введенні в оксифенілміди різних замісників можна цілеспрямовано змінити розташування енергетичних рівнів таким чином, щоб в даній модельній сполуці відбувався перенос енергії електронних збуджень за необхідним механізмом.

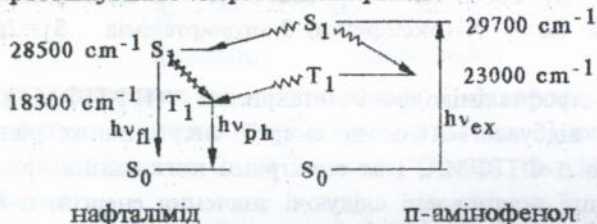
Аналіз спектрів поглинання нафталімиду, п-амінофенолу (рис.3) та порівняння їх з відповідними спектрами флуоресценції дають слідувачі значення енергій перших синглетних рівней для нафталімиду $S_1=28500 \text{ см}^{-1}$, для п-амінофенолу $S_1=29700 \text{ см}^{-1}$. Із спектрів фосфоресценції (рис.3) одержані положення триплетних рівней: T_1 нафталімиду= 18300 см^{-1} , T_1 п-амінофенолу= 23800 см^{-1} .

Рис.3.Спектри поглинання (а): 1-нафталімід; 2-амінофенол; 3-оксибеніл-нафталімід; спектри фосфоресценції (б): 1- нафталімід, 2- амінофенол, 3-оксибенілнафталімід (діоксан, $C=10^{-4}$ моль/л, $T=77\text{K}$, $\lambda_{ex}=337 \text{ нм}$).



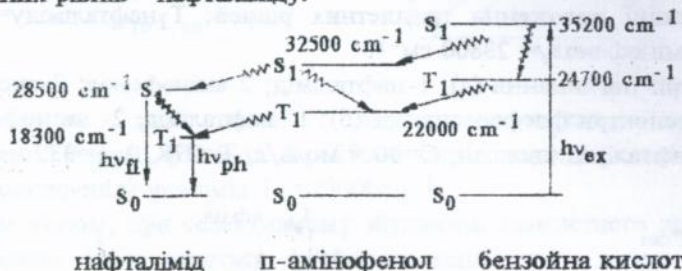
При такому розташуванні енергетичних рівнів від фрагменту до фрагменту знижуються і синглетні і триплетні енергетичні рівні, відбувається одночасно синглет-синглетна і триплет-триплетна передача енергії (рис.4).

Рис 4. Схема розташування енергетичних рівнів.



При переході до розгляду нафталімідифенілметакрилату та його гомополімеру помітних змін у розташуванні енергетичних рівнів не відбувається, в цих системах спостерігається перенос енергії у бічних групах по синглетним та триплетним рівням.

У нафталімідодифенілбензоаті від фрагменту до фрагменту знижуються і синглетні і триплетні рівні. Вивчення спектрів поглинання, флуоресценції та фосфоресценції (рис.5) при 293 та 77 К дає змогу зробити висновок про направлену передачу енергії електронного збудження фрагменту з найнижчим розташуванням енергетичних рівнів - нафталімїду.



Внутрішньомолекулярне перенесення енергії в основному ланцюзі макромолекули в бінарних кополімерах альтернатного складу є найпростішим прикладом. Кожен з них складається з ароматичного кільця та просторового спейсера - головного ланцюга. Нами було синтезовано такий кополімер з 1-нафтилакрилату (НАФА) та 4-ацетилфенілметакрилату (АФМА). Склад кополімеру (1:1,05) визначали за даними ПМР-спектроскопії. Аналіз спектрів поглинання та їх порівняння зі спектрами швидкого та затриманного люмінесцентного

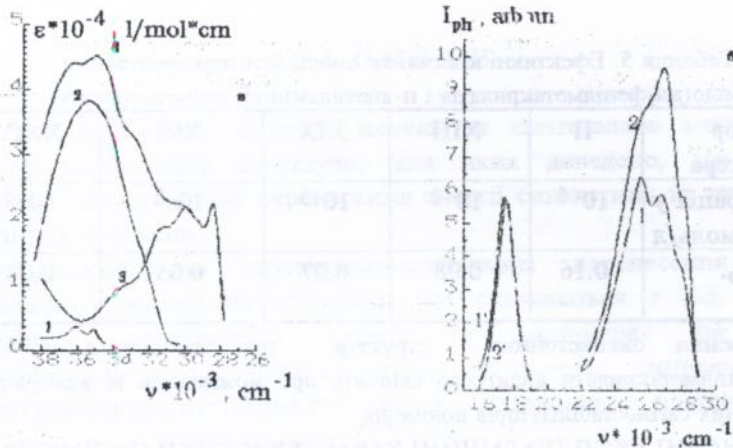


Рис.5. Спектри поглинання (а): 1-бензойна кислота, 2- 4,4'аміно(окси)-дифеніл, 3-нафталімід, 4-нафталімідодифенілбензоат; флуоресценції (б): 1-нафталімід, 2- нафталімідодифенілбензоат; фосфоресценції (б): 1'-нафталімід, 2'- нафталімідодифенілбензоат (діоксан, $C=10^{-4}$ моль/л, $T=77K$, $\lambda_{ex}=337$ нм).

випромінювання дають значення енергій перших збуджених синглетних рівней - 27500 см^{-1} для АФМА та 31500 см^{-1} для НАФА та перших збуджених триплетних рівней - 24100 см^{-1} для АФМА і 19700 см^{-1} для НАФА, що виключає можливість синглет-синглетного перенесення енергії електронного збудження $S_1\text{АФМА} \rightarrow S_1\text{НАФА}$ при селективному збудженні $S_1\text{АФМА}$. За спектральними даними є фосфоресценція тільки ланок НАФА, тобто у кополімері спостерігається триплет-триплетне перенесення енергії.

5. ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДЕРЖАНИХ МОНОМЕРІВ

Дія УФ-випромінювання на розчини імідо(ди)феніл(мет)акрилатів призводить до появи у УФ-спектрах цих речовин нових максимумів поглинання в області 245-260 нм, які свідчать про фотохімічне перегрупування Фріса, яке супроводжується утворенням оксикетонних структур.

Кінетику фотоперегрупування мономерів досліджували у спиртових розчинах концентрації 10^{-4} - 10^{-5} моль/л, вимірюючи оптичну густину на довжині хвилі нового максимуму поглинання за певний проміжок часу. В таблиці наведені ефективні константи швидкості перегрупування, які знайдені за кінетичними кривими на стаціонарних відрізках.

Таблиця 5. Ефективні константи швидкості перегрупування імідо(ди)фенілметакрилатів і п-ацетиламінофенілметакрилату.

Шифр мономера	II	XIII	XIX	XVI	XXIV
Концентрація у розчині, моль/л	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}
$K_{\text{эф}}$	0.16	0.08	0.07	0.05	0.04

Утворення оксикетонних структур при дії світла (УФ) на імідо(ди)фенілметакрилати додатково свідчить про можливість їх використання як ефективних світлостабілізаторів полімерів.

6. ОСНОВНІ ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРІВ

Термостабілізація і антиоксидантна дія. Нами було вивчено термостійкість кополімерів стиролу з нонілметакрилатом, та її залежність від стабілізаторів та антиоксидантів, що вводяться.

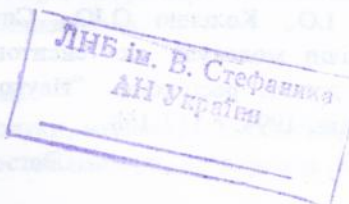
Кополімеризацію стиролу з нонілметакрилатом та імідо(ди)фенілметакрилатами проводили як описано у розділі 3. Однотипні умови синтезу забезпечували близькі значення ступеня полімеризації кополімерів. Термостійкість синтезованих кополімерів визначали методом динамічного термогравіметричного аналізу (ДТГА). Для виключення впливу кисню і продуктів деструкції на зразок, що випробовується, експеримент проводили у вакуумі 10^{-3} мм.рт.ст. Критерієм термостійкості була вибрана температура $T_{10\%}$, яка відповідає 10% втрати маси за термогравіметричними кривими. Для порівняння була визначена $T_{10\%}$ для кополімеру стиролу з нонілметакрилатом 4:1, яка складає 284°C .

Дослідження термодеструкції кополімерів СТ:НМА 4:1, які вміщують як стабілізатор імідо(ди)фенілметакрилати, показало підвищення термостабілізуючої дії (у порівнянні з мономером XXIV) та виявило антиоксидантну дію у цих мономерів. Так, кополімер, який містить 2% п-фталімідофенілметакрилату, має $T_{10\%}=317^{\circ}\text{C}$, а м-ізомера - 325°C . Поява нітрогрупи у молекулі стабілізатора зменшує термостійкість кополімера ($T_{10\%}=318^{\circ}\text{C}$ для VI). Якщо розглядати антиоксидантну дію імідо(ди)фенілметакрилатів, спостерігається підвищення $T_{10\%}$ у порівнянні з нелегованим кополімером, наприклад, для кополімеру СТ:НМА з 2% мономера XVI - $T_{10\%}=326^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, встановлено помітну термостабілізуючу та антиоксидантну дію у новій групі мономерів - імідо(ди)фенілметакрилатів, які вміщують фталімідний та нафталімідний фрагмент.

ВИСНОВКИ

1. Вперше реалізовано фізичну модель та синтезовано мономерні і полімерні молекулярні структури, для яких доведено, що в них відбувається одностороннє перенесення енергії синглетних та триплетних електронних збуджень.
2. Встановлено, що внутрішньомолекулярне перенесення енергії відбувається у модельних сполуках, що складаються з 2-х або 3-х незалежних π -електронних систем; у мономерах на основі окси(ди)фенілмідів; у бічних групах полімерів, синтезованих з імідо(ди)фенілфеніл(мет)акрилатів та у кополімерах альтернантного складу.
3. З аналізу спектрів поглинання, флуоресценції та фосфоресценції доведено, що в одержаних молекулярних структурах перенос енергії відбувається за двома механізмами.
4. Вперше синтезований і охарактеризований ряд нових мономерів - акрилоїльних та метакрилоїльних похідних окси(ди)фенілмідів.
5. Розраховано параметри кополімеризації для деяких з нових мономерів - імідо(ди)феніл(мет)акрилатів.
6. При фотохімічному дослідженні дії УФ- випромінювання на синтезовані мономерні виявлено, що фотохімічне перегрупування Фріса призводить до утворення оксикетонних структур, що додатково свідчить про можливість використання імідо(ди)феніл(мет)акрилатів як ефективних світлостабілізаторів полімерів.
7. Мономери, що містять імідний цикл, виявляють також термостабілізуючу і антиоксиданту дію, і можуть бути використаними для одержання матеріалів із заданими температурними характеристиками.



ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.

1. Огульчанский Т.Ю., Ящук В.Н., Савченко И.А., Колендо А.Ю., Сыромятников В.Г. Некоторые макромолекулы как базисные элементы молекулярной электроники. // Укр.Физ.Журнал.-1995.-т.40,№4.-с.286-287.
2. Савченко И.А., Колендо А.Ю., Сыромятников В.Г., Ящук В.Н., Огульчанский Т.Ю. Направленный внутримолекулярный перенос электронных триплетных возбуждений в сополимере 1-нафтилакрилата и 4-ацетилфенилметакрилата. // Укр.Хим.Журнал.-1995.-т.61,№1.-с.52-54.
3. Syromiatnikow W.G., Prot T., Sawczenko J.A., Kolendo A., Yaszczuk W.N., Szczerba J. Synteza i modyfikacja polimerow z ukierunkowanym przekazywaniem energii. // Prace naukowe Politechniki Wroclawskiej.-Wroclaw.-1995.-t.45.-s.217-218.
4. Syromiatnikov V.G., Yashchuk V.M., Ogul'chansky T.Y., Savchenko I.O., Kolendo O.Y., Kudrya V.Y. The direct transport of electronics excitations in macromolecules and possibility of the creations of basic elements for molecular electronic. // Proceedings of internat.school-conference "Electronic processes in organic materials", "ISEPOM-95"-Kiev.-1995.-p.33-34.
5. Syromiatnikow W.G., Prot T., Sawczenko I.A., Kolendo A. Wewnatrzlancuchowa modyfikacja polimerow.// Materiały IX konferencji naukowej "Modyfikacja polimerow".-Duszniki (Polska).-1993.-s.12.
6. Савченко І.О., Колендо О.Ю., Сыромятников В.Г., Ящук В.М. Синтез полімерів з керованим внутрішньомолекулярним переносом енергії. // Тези допов. наук.-техн. конф. "Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні".-Львів.-1995.-с.57.
7. Савченко І.О., Колендо О.Ю., Сыромятников В.Г., Ящук В.М., Огульчанський Т.Ю. Багатоядерні неспряжені ароматичні системи з керованим перенесенням енергії. // Тез. допов. VII Української конф. з орг.хімії.-Харків.-1995.-с.62.
8. Ящук В.М Савченко І.О., Колендо О.Ю., Сыромятников В.Г., Огульчанський Т.Ю. Органічні молекули як "екситонні вентилі" для мікроелектроніки. // Тези допов. респ.конф. "Наукомісткі технології подвійного призначення".-Київ.-1994.-с.157-158.

SUMMARY.

Savchenko I.A. Possibilities' investigation of a synthesis of macromolecules with the intramolecular energy transfer.

The manuscript thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences on speciality-02.00.06-Polymer Chemistry, Kyiv University, Kyiv, 1996.

8 scientific works are defended, in which results of possibilities' investigation of synthesis of macromolecules with the intramolecular energy transfer. Molecular structures with the direct singlet- and triplet energy transfer have been synthesized. It has been established that the energy transfer occurs in model compounds; monomers-imido(di)phenylmethacrylates; in back-bond groups of polymers and in alternate copolymers. Obtained monomers can be used as the effective thermo- and light stabilizers.

АННОТАЦІЯ

Савченко І.А. Исследование возможностей синтеза полимеров с внутримолекулярным переносом энергии.

Диссертация в виде рукописи на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06- химия высокомолекулярных соединений. Киевский университет им.Тараса Шевченка, Киев, 1996.

Защищаются 8 научных работ, в которых изложены результаты исследований возможностей синтеза полимеров с внутримолекулярным переносом энергии. Синтезированы молекулярные структуры с направленным переносом энергии синглетных и триплетных электронных возбуждений. Установлено, что перенос энергии происходит в модельных соединениях, мономерах - имидо(ди)фенилметакрилатах, в боковых группах полимеров и в сополимерах альтернантного строения. Полученные мономеры могут быть использованы в качестве эффективных свето-и термостабилизаторов.

Ключові слова:

модельні сполуки, мономери, полімери, імідо(ди)фенілметакрилати, фото-, термостабілізатори, електронне збудження, перенесення енергії.

11113800

11113800

AB 34.059