

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

На правах рукописи

УДК 541[64+65/.654+66+67]:66.095.26[921+922+936.3]:547[759.32](043.3)

**Вайтусёнок
Алексей Александрович**

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛОВЫХ И
ТИРАНОВЫХ МОНОМЕРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Минск, 2021

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и в Учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Научный руководитель:

Василенко Ирина Владимировна

кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Официальные оппоненты:

Прокопчук Николай Романович

член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Григорьев Юрий Викторович

кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией химии конденсированных сред Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Защита диссертации состоится «26» марта 2021 г. в 14.00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при Государственном научном учреждении «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402.

Тел./факс (+375-17) 284-16-79, электронная почта: secr@ifoch.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси.

Автореферат разослан «24» февраля 2021 г

Учёный секретарь

Совета по защите диссертаций,

кандидат химических наук



С.А. Праценко

ВВЕДЕНИЕ

Одним из интенсивно развивающихся направлений современной полимерной химии является синтез карбазолсодержащих полимеров, которые находят широкое применение в электрофотографии, а также в производстве солнечных батарей и светодиодов. Столь широкое применение обусловлено их высокой способностью к переносу зарядов, проявлением флуоресценции и фотопроводимости. При производстве полимерных светодиодов карбазолсодержащие полимеры применяются в качестве матриц, выполняя очень важную функцию по уменьшению концентрации молекул эмиттера в эмиссионном слое с целью предотвращения концентрационного гашения флуоресценции, которое уменьшает эффективность и яркость светодиодов.

Поли-9-винилкарбазол, который в промышленности получают по радикальному механизму, является самым распространённым карбазолсодержащим полимером, используемым в качестве матрицы высокоэффективных светодиодов с красным и зелёным свечением. Последние достижения в области контролируемой полимеризации позволили разработать ряд эффективных иницирующих систем как катионной, так и радикальной полимеризации, при помощи которых были получены функционализированные поли-9-винилкарбазолы с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением, а также со сложной макромолекулярной структурой.

Уже несколько десятилетий существует большой спрос на разработку новых карбазолсодержащих полимеров в качестве матриц высокоэффективных светодиодов. Это связано с такими недостатками поли-9-винилкарбазола как: 1) существование энергетического барьера между слоем, вводящим в эмиссионный слой дырки, и самим эмиссионным слоем; 2) низкая энергия триплетного состояния по сравнению с энергией триплетного состояния синих эмиттеров; 3) образование димерных комплексов в возбуждённом состоянии, понижающее эффективность светодиодных устройств.

В последнее десятилетие интенсивно проводятся исследования по синтезу новых карбазолсодержащих полимеров с хорошей термической и морфологической стабильностью. Однако большинство разработанных каталитических систем традиционной полимеризации карбазолсодержащих мономеров приводят к синтезу полимеров с неконтролируемой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением. Синтез полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой даёт также уникальную возможность для поиска зависимостей между физическими свойствами получаемых полимеров и их структурой, молекулярной массой и другими характеристиками. Это впоследствии позволяет целенаправленно синтезировать полимеры с нужными физическими свойствами.

Таким образом, актуальность данного диссертационного исследования обусловлена необходимостью разработки эффективных каталитических систем для проведения полимеризации карбазолсодержащих мономеров в контролируемом режиме, с целью получения карбазолсодержащих полимеров, перспективных для использования в качестве матриц светодиодов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами. Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016-2020 годы “2. Химический синтез и продукты”, утверждённым постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 № 190.

Работа проводилась в лаборатории катализа полимеризационных процессов Учреждения Белорусского государственного университета “Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”, а также на кафедре высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета в рамках совместного международного проекта ГКНТ Беларуси и Литвы X15ЛИТ-010 “Синтез и исследование свойств новых мономеров и полимеров на их основе для использования их в светодиодных устройствах” (2015-2016, № г.р. 20157767), проекта ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (задание 6.39 “Направленный синтез функциональных гомополимеров, блок-сополимеров и более сложных макромолекулярных структур на основе мономеров из нефтехимического и возобновляемого (растительного) сырья”, подпрограмма “Полимерные материалы и технологии”, 2016-2018, № г.р. 20161375) и международного проекта Horizon 2020 “MEGA” – “Излучатели для источников света нового поколения, не содержащих тяжёлых металлов” (Программа Horizon 2020, Мария Склодовская-Кюри, Обмен научными и инновационными кадрами, Номер гранта: 823720, Продолжительность проекта 01.01.2019 – 31.12.2023).

Цель и задачи исследования. Целью данной работы являлась разработка методологии синтеза карбазолсодержащих полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой (линейные и звездообразные полимеры) методами контролируемой полимеризации и определение физических свойств синтезируемых полимеров. Реализация поставленной цели достигалась решением следующих задач:

- исследовать анионную полимеризацию с раскрытием цикла 9-(тиран-2-илметил)карбазола и 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тиран-2-илметил)карбазола в присутствии иницирующих систем на основе тиолов и органического соинициатора для получения линейных и звездообразных полимеров с концевыми тиольными группами, а также изучить термические, фотофизические и электрохимические свойства полученных полимеров;

- изучить закономерности катионной полимеризации 9-(4-винилфенил)карбазола и 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола в присутствии каталитических систем на основе SnCl_4 и сравнить термические и фотофизические свойства полученных полимеров;

- разработать каталитическую систему для катионной полимеризации 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола, позволяющую получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением;

- изучить радикальную полимеризацию с переносом атома 9-(4-винилфенил)карбазола и 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазола на броморганических инициаторах в присутствии комплекса одновалентной меди для синтеза полимеров линейного и звездообразного строения, а также исследовать физические свойства полученных полимеров;

- синтезировать блок-сополимеры и статистические сополимеры 9-(4-винилфенил)карбазола с 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазолом различного состава и исследовать зависимость термических, фотофизических и электрохимических свойств полученных сополимеров от их состава.

Объектами исследования были 9-(тииран-2-илметил)карбазол, 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тииран-2-илметил)карбазол, 9-(4-винилфенил)карбазол, 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазол, 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)-карбазол, 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол, 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децен-5, хлорид олова (IV), этилалюминийсесквихлорид, хлорид меди (I) в комплексе с N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамином, гексантиол, пентаэритритолтетраakis(3-меркаптопропионат), трифторуксусный ангидрид, 1-фенил-1-хлорэтан, 1-(изобутоксид)этилацетат, 1,4-диоксан, этил-2-бромизобутират и пентаэритритолтетраakis(2-бромизобутират).

Предметом исследования являлись кинетика анионной полимеризации с раскрытием цикла 9-(тииран-2-илметил)карбазола и 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тииран-2-илметил)карбазола, катионной полимеризации 9-(4-винилфенил)карбазола, 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола и 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола, радикальной полимеризации с переносом атома 9-(4-винилфенил)карбазола и 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазола и их сополимеризации, конверсия мономеров, среднечисловая молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, растворы полимеров, температура стеклования, температура деструкции, максимум поглощения, максимум флуоресценции, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону.

Выбор объектов исследования связан с отсутствием эффективных иницирующих систем, позволяющих проводить контролируемую полимеризацию карбазолсодержащих производных метилтиирана и стирола, а также 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола и 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазола.

Научная новизна. Синтезированы новые линейные и звездообразные поли-9-(тииран-2-илметил)карбазол и поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тииран-2-илметил)карбазол с контролируемой молекулярной массой (2000-30000 г/моль) методом органокаталитической анионной полимеризации с раскрытием цикла карбазолсодержащих производных метилтиирана в присутствии тиолов (гексантиол, пентаэритритолтетраakis(3-меркаптопропионат)) и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децена-5 в тетрагидрофуране при комнатной температуре. Впервые проведена одновременная ступенчатая и цепная катионная полимеризация 9-(4-винилфенил)карбазола и 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола в присутствии 1-фенил-1-хлорэтана и хлорида олова (IV), открывшая возможность синтеза поли-9-(4-винилфенил)карбазола и поли-3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола с уникальной структурой цепи.

Получен узкодисперсный поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазол проведением катионной полимеризации 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола на иницирующей системе 1-(изобутокс)этилацетат/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}/1,4$ -диоксан. Впервые методом радикальной полимеризации с переносом атома были синтезированы новые линейные и звездообразные поли-9-(4-винилфенил)карбазол и поли-9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол в широком диапазоне молекулярных масс (4000-32000 г/моль) с узким молекулярно-массовым распределением. Сополимеризацией 9-(4-винилфенил)карбазола с 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазолом в присутствии иницирующих систем радикальной полимеризации с переносом атома получены их линейные и звездообразные сополимеры с различным содержанием сомономеров, что позволяет регулировать фотофизические и электрохимические свойства сополимеров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод анионной полимеризации с раскрытием цикла 9-(тииран-2-илметил)карбазола и 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тииран-2-илметил)карбазола в присутствии тиолов и органического соинициатора (1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децена-5), позволивший впервые получить ряд линейных и звездообразных карбазолсодержащих политиранов с контролируемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением.

2. Полученные закономерности катионной полимеризации 9-(4-винилфенил)карбазола и 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола, протекающей одновременно по цепному и ступенчатому механизмам, которые позволили синтезировать полимеры с уникальной структурой цепи.

3. Результаты исследований катионной полимеризации 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола на иницирующей системе 1-(изобутокс)этилацетат/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}/1,4$ -диоксан, способствовавшие синтезу узкодисперсного поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола.

4. Метод синтеза линейных и звездообразных поли-9-(4-винилфенил)карбазолов и поли-9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазолов в

широком диапазоне молекулярных масс ($M_n = 4000-32000$ г/моль) по механизму контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома.

5. Методология получения новых блок-сополимеров и статистических сополимеров 9-(4-винилфенил)карбазола с 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)-карбазолом контролируемого состава, позволившая регулировать фотофизические и электрохимические свойства получаемых сополимеров.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных по теме диссертационной работы, проведении экспериментов, анализе полученных результатов и их интерпретации, подготовке публикаций и представлении результатов исследований на научных конференциях. Планирование экспериментов, постановка задач и обсуждение полученных экспериментальных данных, их обобщение и изложение результатов в виде устных докладов и статей осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях: Baltic Polymer Symposium BPS-2016 (Klaipeda, Lithuania, 2016), BPS-2017 (Tallinn, Estonia, 2017), VII Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры-2017” (Москва, Россия, 2017), International symposium on ionic polymerization – IP 2017 (Durham, United Kingdom, 2017), 14th, 15th Saint-Petersburg young scientist conference “Modern problems of polymer science” (Saint-Petersburg, Russia, 2018, 2019).

Полученные в диссертационном исследовании результаты реализованы в лабораторном практикуме курса по выбору “Методы получения и исследования полимеров” для студентов 4-го курса химического факультета БГУ. Видеоматериал лабораторной работы доступен на образовательном портале educhem.bsu.by. Результаты диссертационного исследования были использованы при выполнении международного проекта Horizon 2020 “MEGA”. Синтезированный поли(9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол-*стат*-9-(4-винилфенил)карбазол) был использован в качестве матрицы при изготовлении полимерного светодиода.

Опубликование результатов диссертации. Основные результаты, полученные в ходе проведения диссертационного исследования, опубликованы в 10 научных работах, в том числе 4-х статьях в рецензируемых международных и отечественных научных журналах общим объемом 4,0 авторских листа и 6-и тезисах докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, перечня условных обозначений и сокращений, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 170 страницах, содержит 86 рисунков на 29 страницах, 24 таблицы на 9 страницах и 2 приложения на 3 страницах. Библиографический список включает 197 наименований цитируемой литературы и 10 публикаций соискателя на 17 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные о работе и устройстве органических и полимерных светодиодных панелей, одним из основных компонентов которых является поли-9-винилкарбазол (ПВК), обладающий целым рядом недостатков: 1) низкая энергия триплетного состояния; 2) несбалансированный перенос положительных и отрицательных зарядов; 3) высокая энергия высшей занятой молекулярной орбитали; 4) формирование эксимеров. Подробно описаны способы получения других карбазолсодержащих полимеров, среди которых можно выделить производные полистирола, полиметилтирирана и полиэтилвинилового эфира. Особое внимание уделено рассмотрению каталитических систем, позволяющих проводить контролируемую полимеризацию соответствующих карбазолсодержащих мономеров, а также синтезировать полимеры со сложной структурой и с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

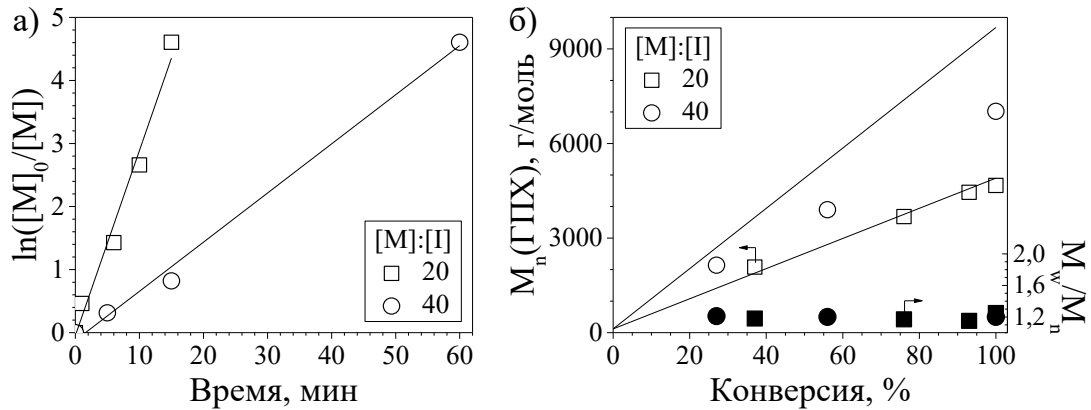
Во **второй главе** содержится описание объектов исследования, вспомогательных веществ и способов их очистки. Также подробно описаны методики синтеза инициаторов и соинициаторов, методики полимеризации 9-(тииран-2-илметил)карбазола (ТМК), 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тииран-2-илметил)-карбазола (БТМК), 9-(4-винилфенил)карбазола (4ВФК), 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола (4ВФЭК), 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола (БВЭК), 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазола (4ВФФК) и сополимеризации 4ВФК и 4ВФФК. В работе применялись следующие физико-химические методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , HSQC ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$), HMBC ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$), лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия (MALDI-TOF), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА). Абсолютную среднечисловую молекулярную массу ($M_n(\text{Абс})$) определяли методом ГПХ с тройным детектированием. На основе полученных данных были построены корреляционные зависимости и рассчитаны скорректированные значения среднечисловой молекулярной массы ($M_n(\text{Корр})$) для звездообразного поли-9-(тииран-2-илметил)карбазола (уравнение 1) и для других полимеров.

$$M_n(\text{Корр}) = 2,35 \times M_n(\text{ГПХ}) + 193 \quad (1)$$

Исследование фотофизических свойств полимеров проводили спектрометрически. Определение потенциала ионизации и энергии сродства к электрону проводили с помощью циклической вольтамперометрии. Для определения зарядов атомов проводили квантово-химические расчёты с использованием метода V3LYP теории функционала плотности.

Третья глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных данных по анионной полимеризации с раскрытием цикла ТМК и БТМК. Полимеризация ТМК была исследована в присутствии иницирующей системы на основе 1,5,7-

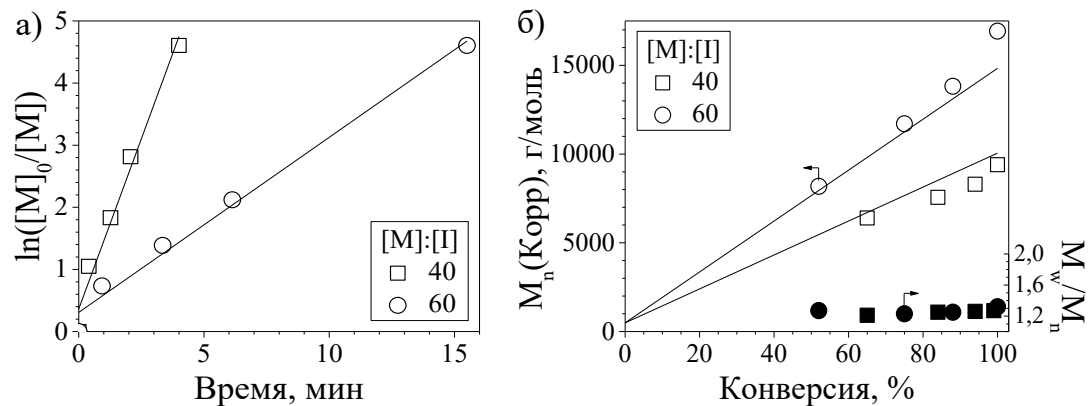
триазабицикло[4.4.0]децена-5 (ТБД) и гексантиола в ТГФ и ДМФА. Установлено, что при соотношениях $[M]:[I]$, равных 20 и 40, и при эквимольном соотношении $[ТБД]:[гексантиол]$ при комнатной температуре удаётся провести контролируруемую полимеризацию ТМК: зависимости первого порядка по мономеру являются линейными (рисунок 1(а)), указывая на отсутствие реакций необратимого обрыва цепи, а M_n линейно возрастает с увеличением конверсии мономера (рисунок 1(б)) [2].



Прямые линии на рисунке (б) соответствуют теоретическим молекулярным массам
Рисунок 1. – Зависимости первого порядка по мономеру от времени (а), M_n и M_w/M_n от конверсии мономера (б) для анионной полимеризации с раскрытием цикла ТМК

В результате были синтезированы линейные поли-9-(тиран-2-илметил)карбазолы (ПТМК) в широком диапазоне молекулярных масс ($M_n = 2000-15000$ г/моль) с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n < 1,3$) (рисунок 1(б)) и концевыми тиольными группами [2].

Звездообразные ПТМК с контролируемой молекулярной массой ($M_n = 5000-30000$ г/моль) и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n < 1,4$) были синтезированы с использованием пентаэритритолтетраakis(3-меркаптопропионата) (ПЭТМП) в качестве инициатора и ТБД как соинициатора, при этом полимеризация протекает в контролируемом режиме при исследованных соотношениях $[M]:[I]$ (40 и 60) (рисунок 2) [2].



Прямые линии на рисунке (б) соответствуют теоретическим молекулярным массам
Рисунок 2. – Зависимости первого порядка по мономеру от времени (а), M_n и M_w/M_n от конверсии мономера (б) для анионной полимеризации с раскрытием цикла ТМК

Структура концевых групп синтезированных ПТМК была проанализирована методом ЯМР ^1H спектроскопии (рисунок 3). Помимо сигналов ароматических (*d, e, f, g*) и алифатических (*a, b, c*) протонов основной цепи, в спектре также могут быть идентифицированы сигналы метильных (*i*) и метиленовых (*j, k, l*) протонов фрагмента инициатора в цепи полимера [2].

Интегрируя сигналы метильных протонов фрагмента инициатора (*i*) и метиленовых протонов основной цепи (*c*), была показана возможность расчёта значений среднечисловой молекулярной массы линейного ПТМК. Расчёт проводился, используя уравнение 2:

$$M_n(\text{ЯМР}) = \frac{3 \times I(c)}{2 \times I(i)} \times M(\text{ТМК}) + M(\text{гексантиол}) \quad (2)$$

Также была исследована анионная полимеризация с раскрытием цикла БТМК в присутствии гексантиола и ПЭТМП в качестве инициаторов и ТБД как соинициатора. Был обнаружен контролируемый характер полимеризации, в результате чего были получены узкодисперсные ($M_w/M_n < 1,35$) линейные и звездообразные поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тиран-2-илметил)карбазолы (ПБТМК) с молекулярной массой от 2000 г/моль до 13000 г/моль [2].

Установлено, что скорость анионной полимеризации с раскрытием цикла БТМК значительно меньше по сравнению с ТМК в присутствии как гексантиола (рисунок 4(а)), так и ПЭТМП (рисунок 4(б)), что может быть вызвано стерическими препятствиями при полимеризации более объёмного БТМК.

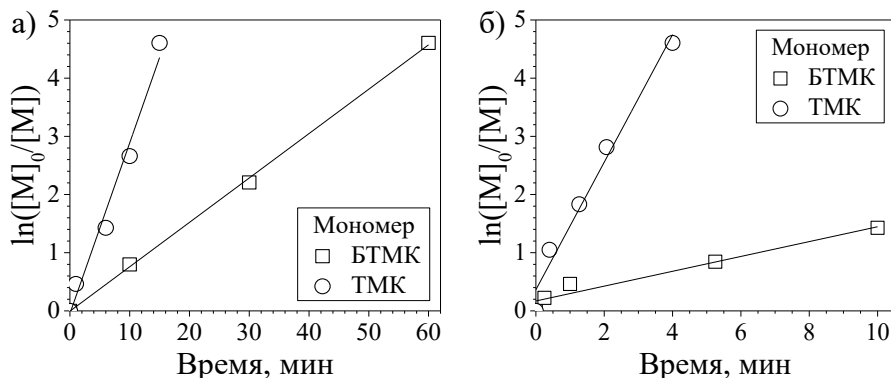


Рисунок 4. – Зависимости первого порядка по мономеру от времени для полимеризации БТМК и ТМК в присутствии гексантиола (а) и ПЭТМП (б)

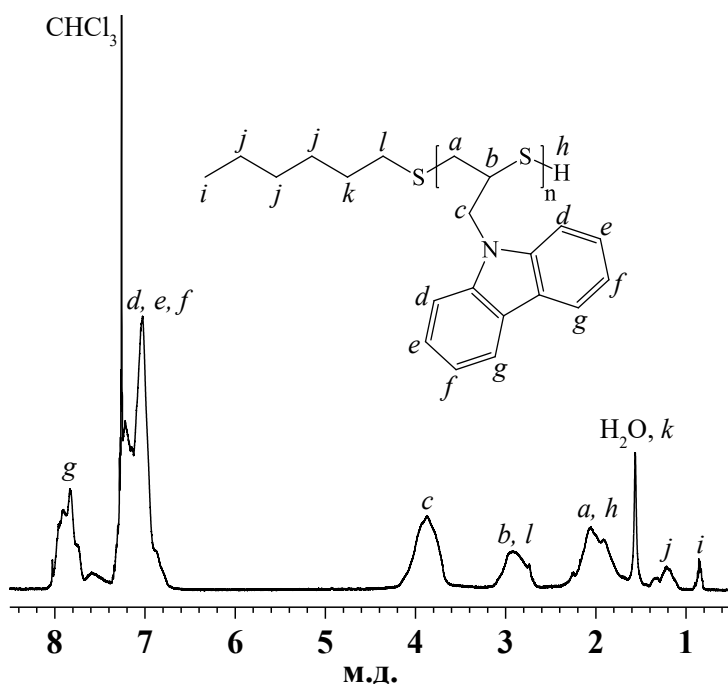


Рисунок 3. – Спектр ЯМР ^1H линейного ПТМК

Были изучены термические, фотофизические и электрохимические свойства синтезированных линейных и звездообразных ПТМК и ПБТМК. Обнаружено, что полимеры обладают высокой термической стабильностью ($T_d \sim 300^\circ\text{C}$) (рисунок 5), сравнимой с таковой для ПВК. Все синтезированные полимеры характеризуются двумя максимумами флуоресценции (351 нм и 364 нм для ПТМК, 360 нм и 372 нм для ПБТМК), а эксимерное излучение в полученных полимерах не наблюдается. Более того, было установлено, что, регулируя молекулярную массу полимера, можно контролировать энергию его высшей занятой молекулярной орбитали, и достигать уровня 5,24-5,34 эВ, что способствует повышению эффективности переноса дырок в эмиссионный слой [2].

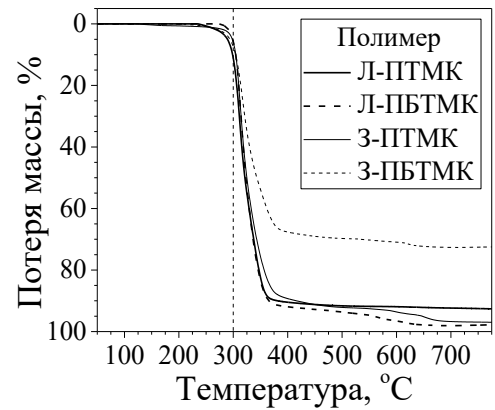


Рисунок 5. – ТГА кривые синтезированных полимеров

В четвёртой главе была исследована катионная полимеризация 4ВФК и 4ВФЭК на иницирующей системе 1-фенил-1-хлорэтан (ФХЭ)/ SnCl_4 в хлористом метиле при 0°C . Найдено, что полимеризация данных мономеров протекает одновременно по ступенчатому и цепному механизмам, при этом с использованием квантово-химических расчётов установлено, что преобладание того или иного механизма напрямую связано с распределением электронной плотности на винильной и карбазольной группах [1].

В частности, 4ВФК, который характеризуется более высоким отрицательным зарядом на атоме углерода в третьем положении карбазольной группы ($-0,400$), по сравнению с винильной группой ($-0,359$), полимеризуется преимущественно по ступенчатому механизму за счёт реакции присоединения протонированного мономера или олигомеров по третьему положению карбазольной группы (рисунок 6).

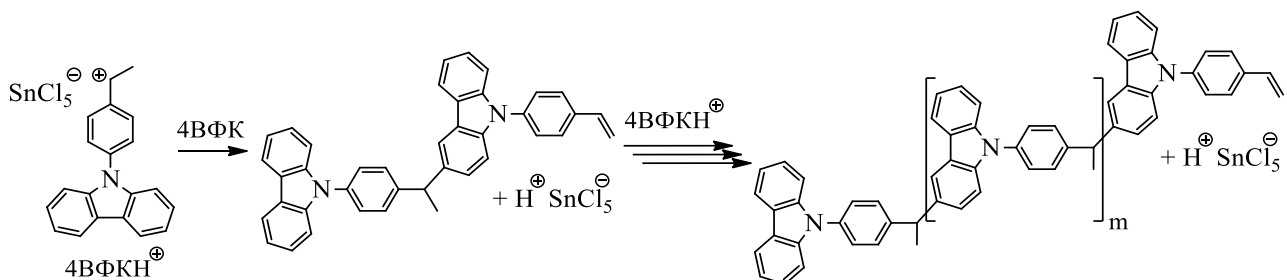
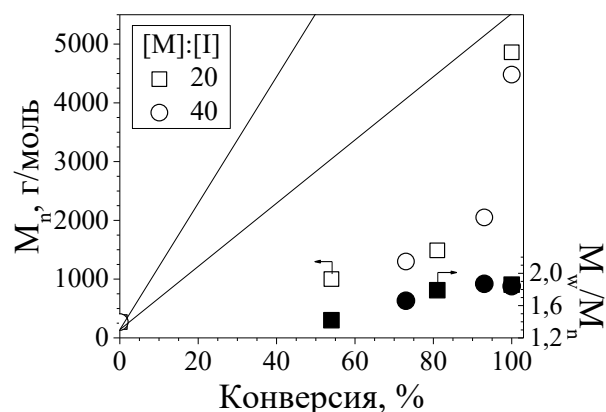


Рисунок 6. – Схема катионной полимеризации 4ВФК по ступенчатому механизму

Показано, что на ранних стадиях катионной полимеризации 4ВФК происходит образование низкомолекулярных продуктов ($M_n = 1000-2050$ г/моль), которые, взаимодействуя между собой согласно ступенчатому механизму в условиях недостатка мономера, образуют поли-9-(4-винилфенил)карбазол (П4ВФК) с большей среднечисловой молекулярной массой ($M_n = 3870-5370$ г/моль) (рисунок 7) [1].

Структура синтезированного П4ВФК была проанализирована методами ЯМР спектроскопии (ЯМР ^1H , ЯМР HSQC (^1H – ^{13}C), ЯМР DEPT135 и ЯМР НМВС (^1H – ^{13}C)), в результате чего было установлено, что П4ВФК имеет преимущественно линейное строение цепи (рисунок 8). Согласно данным MALDI-TOF масс-спектрометрии, протонное инициирование в данной полимеризации является доминирующим процессом: интенсивность пиков, отвечающих протонному инициированию, примерно в 10 раз выше интенсивности пиков, отвечающих инициированию фенилэтильными катионами [1].



Прямые линии на рисунке соответствуют теоретическим молекулярным массам

Рисунок 7. – Зависимости M_n и M_w/M_n от конверсии мономера для катионной полимеризации 4ВФК

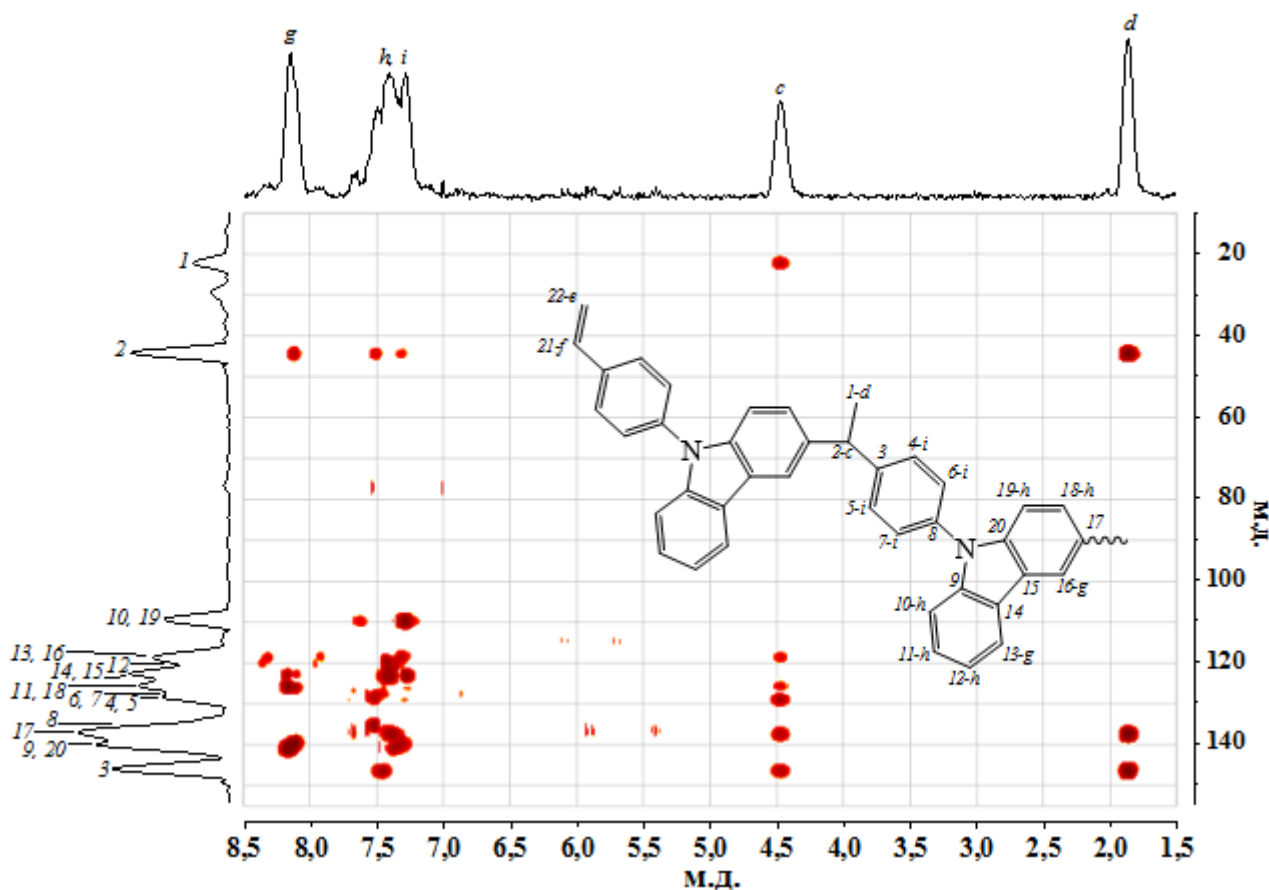


Рисунок 8. – Спектр ЯМР НМВС (^1H – ^{13}C) П4ВФК

Основываясь на полученных результатах и квантово-химических расчётах, показано, что введение заместителя в третье положение карбазольной группы позволяет изменять механизм полимеризации. Действительно, катионная полимеризация 4ВФЭК, имеющего 4-винилфенильный заместитель в 3-ем положении карбазольной группы, протекает преимущественно по цепному механизму с

образованием поли-3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола (П4ВФЭК) с более высокой среднечисловой молекулярной массой ($M_n = 5900-7100$ г/моль), структура которого также была подтверждена методом ЯМР ^1H спектроскопии (рисунок 9) [1].

Были изучены термические и фотофизические свойства синтезированных по катионному механизму П4ВФК и П4ВФЭК. Обнаружено, что полимеры обладают более высокой термической стабильностью ($T_d \geq 400$ °С) по сравнению с ПВК и синтезированными ранее ПТМК и ПБТМК. 4ВФЭК и П4ВФЭК имеют одинаковый вид спектров флуоресценции (рисунок 10(а)), в то время как аналогичные спектры для 4ВФК и П4ВФК отличаются друг от друга (рисунок 10(б)), что связано с наличием в их структурах, соответственно, одинаковых и различных хромофорных групп, образованных тем или иным преобладающим механизмом полимеризации [1].

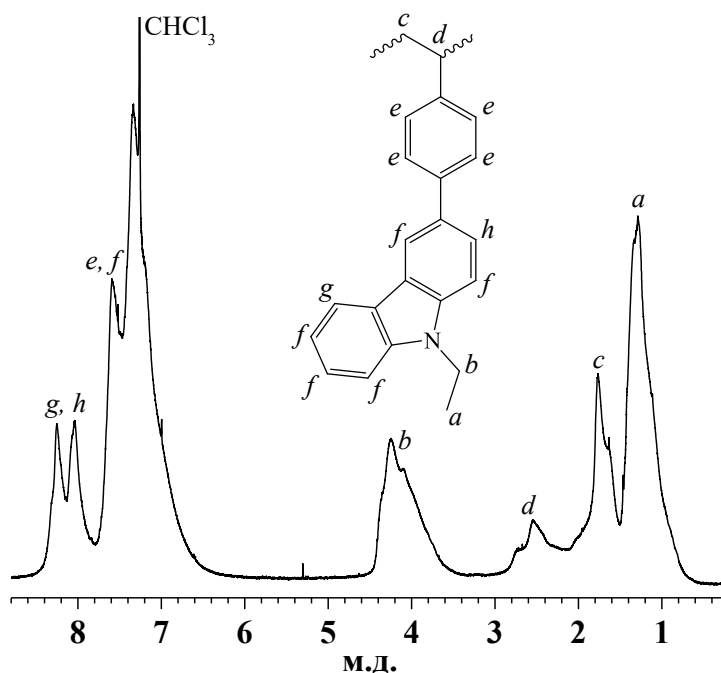


Рисунок 9. – Спектр ЯМР ^1H П4ВФЭК

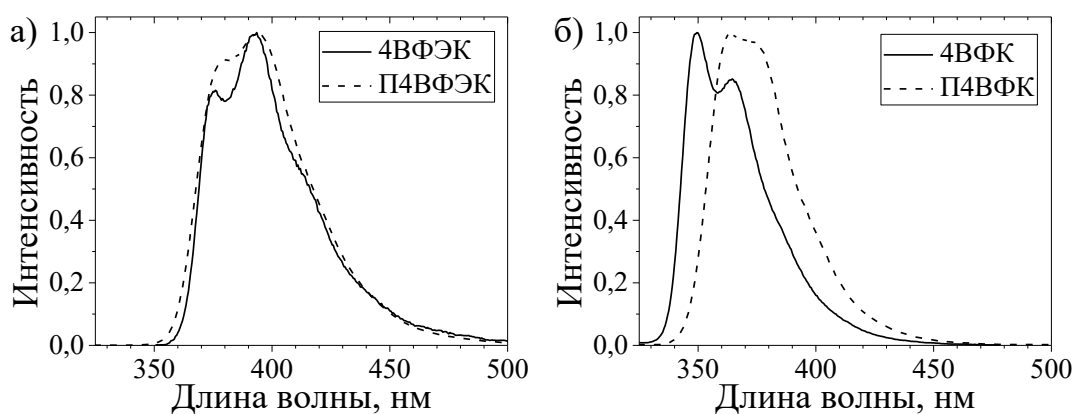


Рисунок 10. – Спектры флуоресценции разбавленных растворов (10^{-5} М) мономеров и синтезированных полимеров

В 4 главе также приведены результаты исследования катионной полимеризации БВЭК на иницирующей системе 1-(изобутокс)этил-ацетат (ИБЭА) / этилалюминий-сесквихлорид / 1,4-диоксан (ДО) в хлористом метиле при 0 °С при различных соотношениях $[\text{M}]:[\text{I}]$ (50, 100) и различной концентрации ДО (0,4 и 1,2 моль/л) [3].

Установлено, что данная иницирующая система в оптимальных условиях ($[\text{БВЭК}] = 0,4$ М; $[\text{M}]:[\text{I}] = 100$; $[\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}]:[\text{ИБЭА}] = 5$; $[\text{ДО}] = 1,2$ М) позволяет синтезировать поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазолы (ПБВЭК)

с молекулярными массами меньше теоретически рассчитанных ($M_n \leq 2270$ г/моль), однако все они характеризуются узким молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n = 1,11-1,22$ (рисунок 11(1)).

Обнаружено, что скорость полимеризации сильно зависит от концентрации используемого инициатора, указывая на то, что полимеризация действительно инициируется за счёт активации ИБЭА под действием $Et_{1,5}AlCl_{1,5}$. Также замечено, что ДО, при более низких концентрациях (0,4 М) по сравнению с оптимальной, в меньшей степени подавляет побочные реакции передачи и обрыва цепи, о чём свидетельствует появление нескольких пиков в низкомолекулярной области кривых ГПХ (рисунок 11(2)).

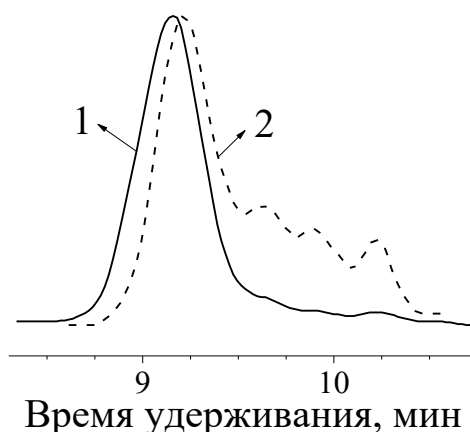


Рисунок 11. – Кривые ГПХ образцов ПБВЭК

Методом ЯМР 1H спектроскопии установлено, что преобладающей концевой группой в полимере является ацетальная, образующаяся при взаимодействии

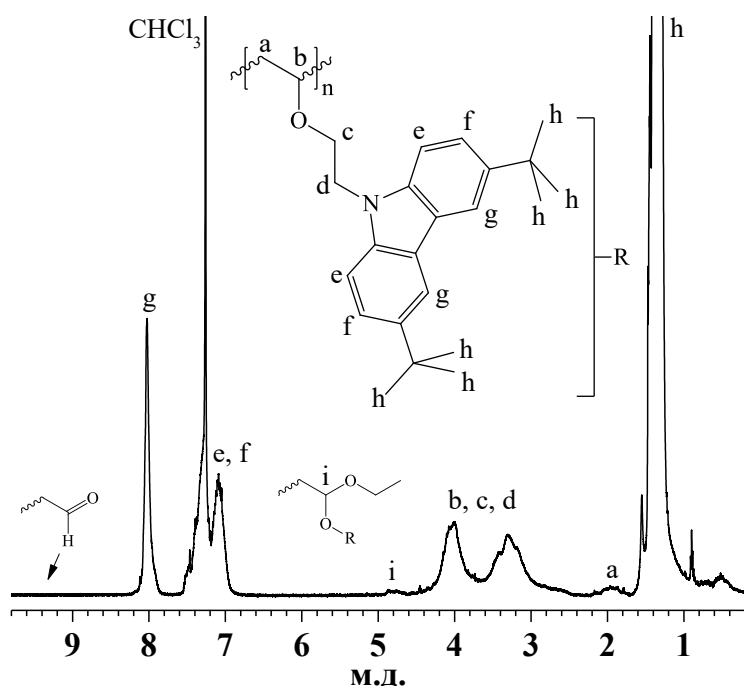


Рисунок 12. – Спектр ЯМР 1H ПБВЭК

растущих макрокатионов с этанолом во время дезактивации соинициатора (рисунок 12). Главным преимуществом данной иницирующей системы является практически полное подавление побочных реакций во время полимеризации [3].

В пятой главе приведены результаты исследований радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) 4ВФК и 4ВФФК на иницирующей системе этил-2-бромизобутират (ЭБИБ) / $CuCl$ / N,N,N',N'',N''' -пентаметилдиэтилентриамин

(ПМДЭТА) в циклогексаноне (ЦГН) при 90 °С. Установлено, что при изученных соотношениях $[M]:[I]$ (25, 50, 100) полимеризация обоих мономеров протекает по механизму “живых” цепей (рисунок 13), позволяя синтезировать линейные П4ВФК и поли-9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол (П4ВФФК) в широком диапазоне молекулярных масс ($M_n = 4000-32000$ г/моль) с узким M_w/M_n (1,20-1,58) [4].

Следует отметить, что при одинаковых условиях скорость полимеризации 4ВФФК значительно выше чем 4ВФК, что, по-видимому, связано с наличием четырёх электроноакцепторных заместителей в молекуле 4ВФФК.

Анализируя сигналы в спектрах ЯМР ^1H синтезированных полимеров (рисунок 14), было установлено, что среднечисловая молекулярная масса ($M_n(\text{ЯМР})$) как П4ВФК, так и П4ВФФК может быть рассчитана по интегральным интенсивностям сигналов метильных протонов фрагмента инициатора (f или f') и ароматических протонов основной цепи (d или d') с использованием уравнения 3 и 4:

$$M_n(\text{ЯМР})(\text{П4ВФК}) = \frac{9 \times I(d)}{2 \times I(f)} \times M(4\text{ВФК}) + M(\text{ЭБИБ}) \quad (3)$$

$$M_n(\text{ЯМР})(\text{П4ВФФК}) = \frac{9 \times I(d')}{2 \times I(f')} \times M(4\text{ВФФК}) + M(\text{ЭБИБ}) \quad (4)$$

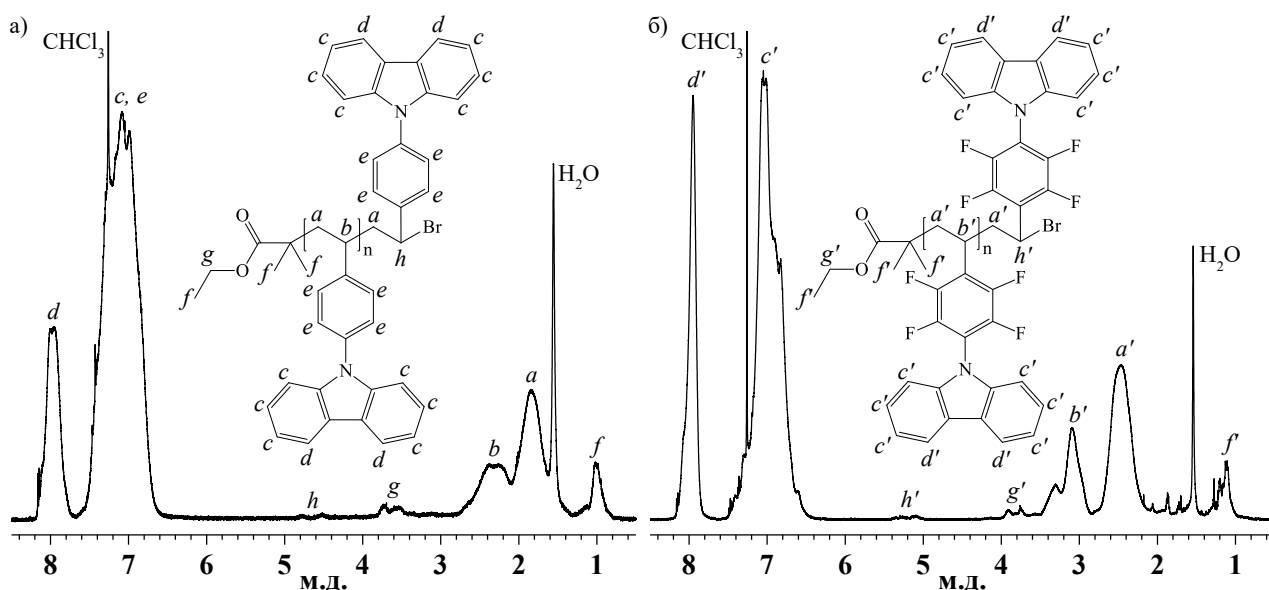


Рисунок 14. – Спектры ЯМР ^1H линейных П4ВФК (а) и П4ВФФК (б)

В результате было обнаружено, что $M_n(\text{ЯМР}) = 6200$ г/моль и 14500 г/моль для П4ВФК и П4ВФФК, соответственно, что достаточно хорошо согласуется со значениями их скорректированных среднечисловых молекулярных масс ($M_n(\text{Корр}) = 6010$ г/моль и 12350 г/моль), рассчитанных с использованием корреляционных зависимостей (смотри главу 2) [4].

Радикальная полимеризация 4ВФК и 4ВФФК была также исследована на иницирующей системе пентаэритритолтетраakis(2-бромизобутират) (ПЭТБИБ)/CuCl/ПМДЭТА в ЦГН при 90°C при различных соотношениях $[\text{M}]:[\text{I}]$ (40, 80). В результате были синтезированы звездообразные П4ВФК и

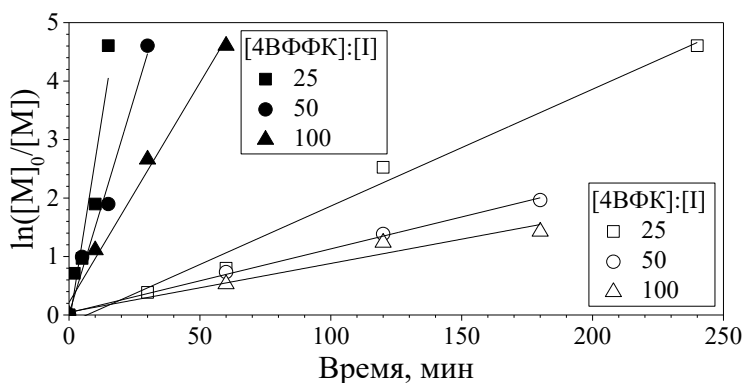
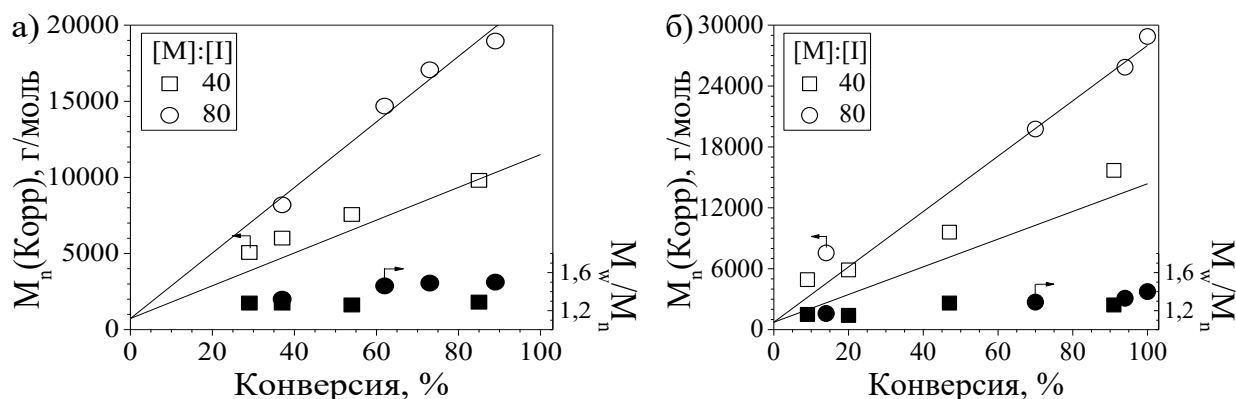


Рисунок 13. – Зависимости первого порядка по мономеру от времени для АТРП 4ВФК и 4ВФФК

П4ВФФК в контролируемом режиме в широком диапазоне молекулярных масс с узким молекулярно-массовым распределением (рисунок 15) [4].



Прямые линии на рисунке соответствуют теоретическим молекулярным массам

Рисунок 15. – Зависимости $M_n(\text{Корр})$ и M_w/M_n от конверсии мономера для АТРП 4ВФК (а) и 4ВФФК (б) на иницирующей системе ПЭТБИБ/CuCl/ПМДЭТА

С целью подтверждения контролируемого характера полимеризации 4ВФК и 4ВФФК, а также получения новых полимерных материалов, была исследована их блок-сополимеризация на иницирующей системе ЭБИБ/CuCl/ПМДЭТА в ЦГН при 90 °С. Было обнаружено, что зависимость первого порядка по мономеру для блок-сополимеризации 4ВФК на макрорадикалах 4ВФК является линейной (рисунок 16(а)), а анализ кривых ГПХ показывает, что они смещаются в высокомолекулярную область в течение всего процесса блок-сополимеризации (рисунок 16(б)). Данные результаты подтверждают, как образование блок-сополимеров (БСП), так и контролируемый характер блок-сополимеризации 4ВФК и 4ВФФК [4].

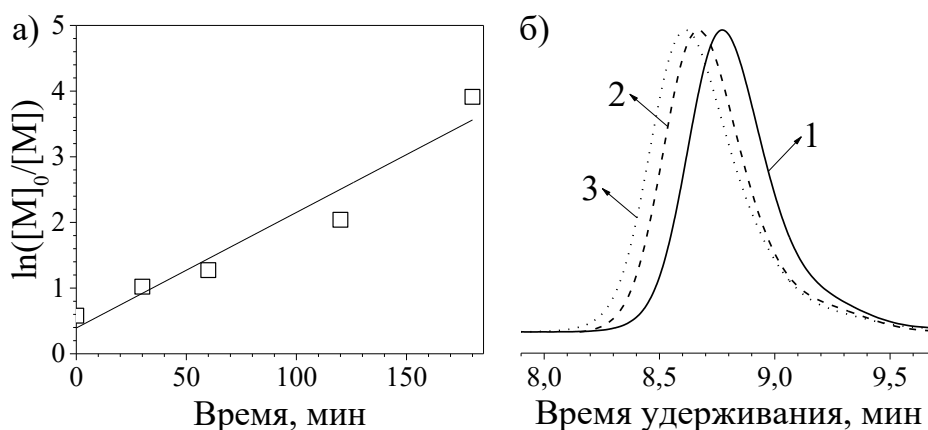


Рисунок 16. – Зависимость первого порядка по мономеру от времени (а) и кривые ГПХ (б) (1 – П4ВФФК; 2 – БСП, Конв. = 72%; 3 – БСП, Конв. = 98%) для блок-сополимеризации 4ВФК и 4ВФФК на иницирующей системе ЭБИБ/CuCl/ПМДЭТА

Также была изучена статистическая сополимеризация 4ВФК и 4ВФФК, в результате чего было установлено, что сополимеризация протекает в контролируемом режиме, позволяя синтезировать линейные и звездообразные статистические сополимеры (ЛСП и ЗСП) с различным содержанием сомономеров.

Стоит отметить, что сополимеризация исследуемых сомономеров протекает со скоростью, близкой к скорости гомополимеризации 4ВФК (рисунок 17). Это, вероятно, связано с тем, что реакционная способность 4ВФК в реакции с двумя типами растущих макрорадикалов примерно одинакова [4].

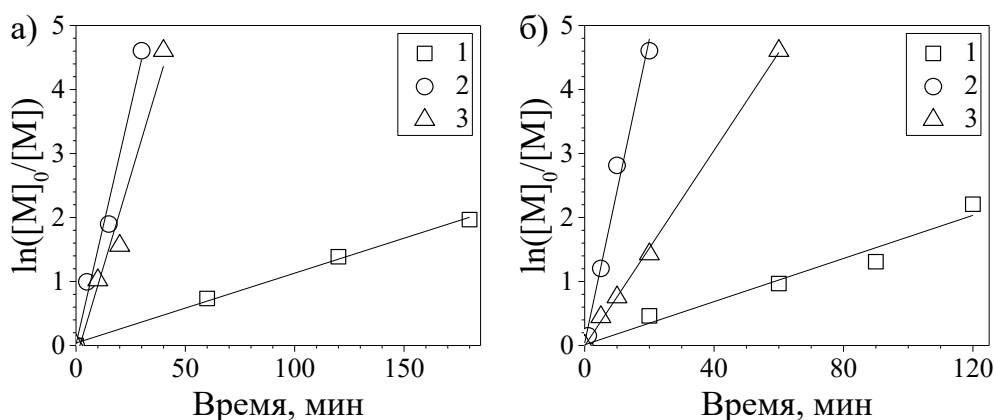


Рисунок 17. – Зависимости первого порядка по мономеру от времени для гомополимеризаций 4ВФК (1) и 4ВФК (2) и их сополимеризации (3) на иницирующих системах ЭБИБ/CuCl/ПМДЭТА (а) и ПЭТБИБ/CuCl/ПМДЭТА (б)

Были изучены термические, фотофизические и электрохимические свойства синтезированных линейных и звездообразных П4ВФК и П4ВФФК и их статистических сополимеров. Обнаружено, что полученные (со)полимеры обладают более высокой термической стабильностью (таблица 1) по сравнению с ПВК (300 °С) [4].

Таблица 1. – Температуры деструкции синтезированных (со)полимеров

| Вещество | M_n , г/моль | T_d^1 , °С |
|----------------------|----------------|--------------|
| Л-П4ВФК | 7080 | 404 |
| ЛСП-50 ²⁾ | 7700 | 421 |
| Л-П4ВФФК | 7530 | 417 |
| З-П4ВФК | 6350 | 391 |
| ЗСП-50 ²⁾ | 8460 | 416 |
| З-П4ВФФК | 9540 | 395 |

Примечания:

¹⁾ определена методом ТГА; скорость нагрева – 20 °С/мин;

²⁾ процентное содержание 4ВФК в сополимере.

Наличие одновременно электронодонорной карбазольной и электроноакцепторной тетрафторбензольной групп в структуре П4ВФФК приводит к образованию внутримолекулярной системы с переносом заряда, которая характеризуется Гауссовским распределением спектра флуоресценции с максимумом при 445 нм (рисунок 18). В свою очередь, П4ВФК имеет два максимума флуоресценции при 349 нм и 364 нм, которые соответствуют излучению возбуждённой карбазольной группы. Более того, было установлено, что вид спектра флуоресценции постепенно меняется при увеличении содержания 4ВФК в сополимере (рисунок 18) [4].

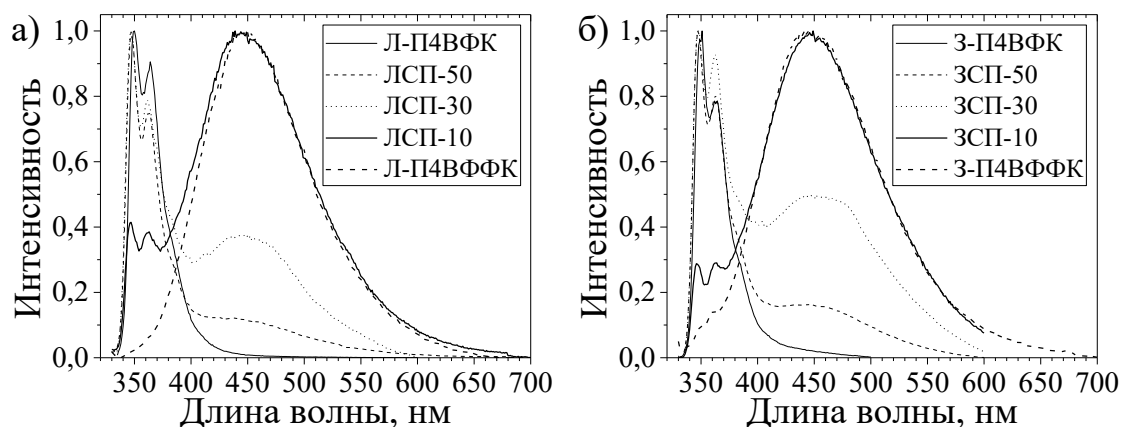


Рисунок 18. – Спектры флуоресценции разбавленных растворов (10^{-5} М) синтезированных линейных (а) и звездообразных (б) сополимеров

Также было показано, что, регулируя состав сополимера, можно изменять их энергию высшей занятой молекулярной орбитали, получая минимальные её значения (5,53-5,72 эВ) для сополимеров с большим содержанием звеньев 4ВФК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Впервые синтезированы линейные и звездообразные поли-9-(тиран-2-илметил)карбазолы и поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тиран-2-илметил)карбазолы методом органокаталитической анионной полимеризации с раскрытием цикла соответствующих мономеров в присутствии тиолов (гексантиол, пентаэритритолтетраakis(3-меркаптопропионат)) как инициаторов, и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децена-5 в качестве соинициатора при комнатной температуре. Установлено, что при эквимольном соотношении тиола и гуанидинового основания полимеризация протекает в контролируемом режиме, позволяя получать полимеры в широком диапазоне молекулярных масс ($M_n = 2000-30000$ г/моль) с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 1,3$). Разработана методика модификации полимеров по концевым тиольным группам, для защиты их от окислительного сшивания. Обнаружено, что синтезированные полимеры характеризуются высокой термической стабильностью ($T_d \sim 300$ °С) и низкой энергией высшей занятой молекулярной орбитали (5,24-5,34 эВ), значение которой контролируется величиной молекулярной массы полимера [2, 5-7].

2. Впервые была проведена одновременная ступенчатая и цепная катионная полимеризация 9-(4-винилфенил)карбазола и 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола в присутствии 1-фенил-1-хлорэтана и $SnCl_4$ в хлористом метиле при 0 °С. Квантово-химическим моделированием с использованием метода DFT установлено, что направление реакции определяется различием в частично отрицательных зарядах атомов углерода в винильной группе и в третьем положении карбазольной группы. Так, 9-(4-винилфенил)карбазол, характеризую-

щийся значительно более высокой электронной плотностью на атоме углерода карбазольной группы, полимеризуется преимущественно по ступенчатому механизму. В свою очередь, катионная полимеризация 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола, у которого частично отрицательный заряд атома углерода на винильной группе больше, чем в карбазольной, протекает преимущественно по цепному механизму. Методами 1D и 2D ЯМР спектроскопии было установлено, что поли-9-(4-винилфенил)карбазол имеет в основном линейное строение цепи [1, 8, 9].

3. Разработан эффективный метод синтеза узкодисперсного поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола ($M_n \leq 2270$ г/моль, $M_w/M_n = 1,11-1,22$), основанный на катионной полимеризации 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола на иницирующей системе 1-(изобутокс)этилацетат/ $Et_{1,5}AlCl_{1,5}$ в присутствии 1,4-диоксана, который участвует в стабилизации активных центров полимеризации, сужая молекулярно-массовое распределение синтезированного полимера. На основании данных ЯМР 1H спектроскопии установлено, что иницирование полимеризации происходит только за счёт активации 1-(изобутокс)этилацетата соинициатором, а протекание побочных реакций подавлено [3].

4. Установлены оптимальные условия для реализации контролируемой радикальной полимеризации 9-(4-винилфенил)карбазола и 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазола на иницирующей системе этил-2-бромизобутират/ $CuCl/N,N,N',N'',N'''$ -пентаметилдиэтилентриамин в циклогексаноне при 90 °С, которые позволили синтезировать соответствующие линейные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,20-1,58$) в широком диапазоне молекулярных масс ($M_n = 4000-32000$ г/моль). Показано, что использование тетрафункционального инициатора пентаэритритолтетраakis-(2-бромизобутирата) способствует получению звездообразных полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками ($M_n = 5000-29000$ г/моль, $M_w/M_n = 1,15-1,50$). Найдено, что линейные и звездообразные поли-9-(4-винилфенил)карбазол и поли-9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол характеризуются более высокой термической стабильностью ($T_d \sim 400$ °С), по сравнению с коммерчески доступным поли-9-винилкарбазолом [4, 10].

5. Сополимеризацией 9-(4-винилфенил)карбазола с 9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазолом в присутствии этил-2-бромизобутирата и пентаэритритолтетраakis(2-бромизобутирата) в качестве инициаторов и комплекса одновалентной меди как катализатора впервые получены их линейные и звездообразные статистические сополимеры. Показано, что статистическая и блок-сополимеризация данных мономеров протекает в контролируемом режиме. Установлено, что синтезированные статистические линейные и звездообразные сополимеры обладают более высокой термической стабильностью ($T_d = 416-421$ °С), чем соответствующие гомополимеры, а их фотофизические и электрохимические свойства можно регулировать, изменяя состав сополимеров [4, 10].

Рекомендации к практическому применению результатов

Разработаны методы получения новых карбазолсодержащих (со)полимеров (поли-9-(тииран-2-илметил)карбазол, поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тииран-2-илметил)карбазол, поли-9-(4-винилфенил)карбазол, поли-3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазол, поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазол, поли-9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол, поли(9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол-*стат*-9-(4-винилфенил)карбазол)), которые могут быть использованы в качестве матрицы при изготовлении эмиссионного слоя полимерных светодиодов.

Результаты диссертационной работы, полученные в процессе исследования полимеризации карбазолсодержащих мономеров в присутствии каталитических систем контролируемой полимеризации, используются при выполнении международного проекта Horizon 2020 “MEGA”. Объем финансирования за 2019-2020 гг. составляет 8775 евро.

Синтезированный поли(9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол-*стат*-9-(4-винилфенил)карбазол) (ЛСП-70) был успешно использован в качестве матрицы при изготовлении полимерного светодиода с синим свечением.

Методическая разработка “Контролируемая радикальная полимеризация 9-(4-винилфенил)карбазола” внедрена в лабораторный практикум курса по выбору “Методы получения и исследования полимеров” для студентов 4-го курса химического факультета БГУ (акт внедрения). Видеоматериал лабораторной работы доступен на образовательном портале educhem.bsu.by.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Simultaneous step-growth and chain-growth cationic polymerization of styrenic monomers bearing carbazolyl groups / I. V. Vasilenko, A. A. Vaitusionak, J. Sutaite, A. Tomkeviciene, J. Ostrauskaite, J. V. Grazulevicius, S. V. Kostjuk // *Polymer*. – 2017. – Vol. 129. – P. 83–91.
2. Organocatalytic controlled anionic ring-opening polymerization of carbazole-containing thiiranes / A. A. Vaitusionak, I. V. Vasilenko, E. Jatautiene, J. Simokaitiene, A. Tomkeviciene, J. Ostrauskaite, J. V. Grazulevicius, S. V. Kostjuk // *Eur. Polym. J.* – 2019. – Vol. 117. – P. 179–187.
3. Катионная полимеризация 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола в присутствии иницирующей системы на основе 1-(изобутоксид)этилацетата и этилалюминийсесквихлорида / А. А. Вайтусёнок, И. В. Василенко, Ё. В. Гражулявичус, С. В. Костюк, Л. В. Гапоник // Свиридовские чтения : сб. ст. – 2019. – Вып. 15. – С. 168–176.

4. Atom-transfer radical homo- and copolymerization of carbazole-substituted styrene and perfluorostyrene / A. A. Vaitusionak, I. V. Vasilenko, G. Sych, A. V. Kashina, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, S. V. Kostjuk // *Eur. Polym. J.* – 2020. – Vol. 134. – P. 109843–109853.

Тезисы докладов:

5. Anionic ring-opening polymerization of carbazole-containing thiirane monomers / A. A. Vaitusionok, I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, K. Norvaisa, E. Stanislovaityte, J. Ostrauskaite, J. V. Grazulevicius // *Baltic Polymer Symposium «BPS-2016»*, Klaipeda, 21–24 Sept. 2016. – Lithuania, Klaipeda, 2016. – P. 69.

6. Синтез линейных и звездообразных карбазолсодержащих полимеров методом анионной полимеризации с раскрытием цикла / А. А. Вайтусёнок, И. В. Василенко, С. В. Костюк, Ё. Остраускайте, Ё. В. Гражулявичус // VII Всероссийская Каргинская конференции «Полимеры-2017», Москва, 13–17 июня 2017. – Россия, Москва, 2017. – С. 92.

7. Modification of linear and star-shaped poly(9-(thiiran-2-ylmethyl)-9H-carbazole)s using different acylating agents / A. A. Vaitusionak, I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, J. V. Grazulevicius, J. Ostrauskaite // *Baltic Polymer Symposium «BPS-2017»*, Tallinn, 20–22 Sept. 2017. – Estonia, Tallinn, 2017. – P. 114.

8. Effect of monomer structure on cationic polymerization of carbazole-containing styrene derivatives: step-growth or chain-growth reaction / I. V. Vasilenko, A. A. Vaitusionak, J. V. Grazulevicius, S. V. Kostjuk // *International symposium on ionic polymerization – IP 2017*, Durham, 17-22 Sept. 2017. – United Kingdom, Durham, 2017. – P. 114.

9. Polymerization of 9-(4-vinylphenyl)carbazole via cationic and radical mechanisms: comparative study of structure and properties of the synthesized polymers / A. A. Vaitusionak, I. V. Vasilenko, J. V. Grazulevicius, S. V. Kostjuk // *14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists*, Saint-Petersburg, 13–16 Nov. 2018. – Russia, Saint-Petersburg, 2018. – P. 31.

10. Atom-transfer radical polymerization of carbazole-containing styrene derivatives / A. A. Vaitusionak, I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, J. V. Grazulevicius // *15th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists*, Saint-Petersburg, 28–31 Oct. 2019. – Russia, Saint-Petersburg, 2019. – P. 59.

РЕЗЮМЕ

Вайтусёнок Алексей Александрович

Полимеризация карбазолсодержащих виниловых и тирановых мономеров

Ключевые слова: анионная, катионная и радикальная полимеризация, контролируемая полимеризация, сополимеризация, карбазолсодержащие мономеры и полимеры, физические свойства.

Цель работы: разработка методологии синтеза карбазолсодержащих полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой методами контролируемой полимеризации и исследование физических свойств синтезируемых полимеров.

Методы исследования: гель-проникающая хроматография, ЯМР спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, теория функционала плотности DFT/B3LYP.

Полученные результаты и их новизна: синтезированы новые линейные и звездообразные поли-9-(тиран-2-илметил)карбазол и поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(тиран-2-илметил)карбазол с контролируемой молекулярной массой (2000-30000 г/моль) методом анионной полимеризации с раскрытием цикла соответствующих мономеров в присутствии тиолов и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децена-5. Впервые проведена одновременная ступенчатая и цепная катионная полимеризация 9-(4-винилфенил)карбазола и 3-(4-винилфенил)-9-этилкарбазола в присутствии 1-фенил-1-хлорэтана и SnCl_4 , открывшая возможность к синтезу полимеров с уникальной структурой цепи.

Впервые был получен узкодисперсный поли-3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазол, проведением катионной полимеризации соответствующего мономера на иницирующей системе 1-(изобутоксид)-этилацетат/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ /1,4-диоксан. Методом радикальной полимеризации и сополимеризации с переносом атома были синтезированы новые линейные и звездообразные поли-9-(4-винилфенил)карбазол и поли-9-(4-винил-2,3,5,6-тетрафторфенил)карбазол в широком диапазоне молекулярных масс (4000-32000 г/моль) с узким молекулярно-массовым распределением, а также сополимеры на их основе с различным содержанием сомономеров.

Рекомендации по использованию: разработанные способы получения новых карбазолсодержащих полимеров и сополимеров могут быть использованы для производства матрицы эмиссионного слоя высокоэффективных полимерных светодиодов.

РЭЗІЮМЭ

Вайтусёнак Аляксей Аляксандравіч

Полімерызацыя вінілавых і тыранавых манамераў, якія змяшчаюць карбазол

Ключавыя словы: аніённая, катыённая і радыкальная полімерызацыя, кантралюемая полімерызацыя, суполімерызацыя, манамеры і палімеры, якія змяшчаюць карбазол, фізічныя ўласцівасці.

Мэта работы: распрацоўка метадалогіі сінтэзу палімераў, якія змяшчаюць карбазол, з зададзенымі малекулярна-масавымі характарыстыкамі і структурай метадам кантралюемай полімерызацыі і даследаванне фізічных уласцівасцей сінтэзуемых палімераў.

Метады даследавання: гель-пранікаючая храматаграфія, ЯМР спектраскапія, дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя, тэрмагравіметрычны аналіз, лазерная дэсарбцыонна-іянізацыйная мас-спектраметрыя, цыклічная вольтампераметрыя, тэорыя функцыяналу шчыльнасці DFT/B3LYP.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: сінтэзаваны новыя лінейныя і зоркападобныя полі-9-(тыран-2-ілметыл)карбазол і полі-3,6-ды-*трэт*-бутыл-9-(тыран-2-ілметыл)карбазол з кантралюемай малекулярнай масай (2000-30000 г/моль) метадам аніённай полімерызацыі з раскрыццём цыклу адпаведных манамераў у прысутнасці тыолаў і 1,5,7-трызабіцыкла[4.4.0]дэцэна-5. Упершыню праведзена адначасовая ступеньчатая і ланцуговая катыённая полімерызацыя 9-(4-вінілфеніл)карбазолу і 3-(4-вінілфеніл)-9-этылкарбазолу ў прысутнасці 1-феніл-1-хлорэтану і SnCl_4 , адкрыўшая магчымасць сінтэзу палімераў з унікальнай структурай ланцуга.

Упершыню быў атрыманы вузкадысперсны полі-3,6-ды-*трэт*-бутыл-9-(2-вінілоксі)этыл)карбазол, правядзеннем катыённай палімерызацыі адпаведнага манамера на ініцыруючай сістэме 1-(ізабутоксі)этылацэтат/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}/1,4$ -дзяксан. Метадам радыкальнай полімерызацыі і суполімерызацыі з пераносам атаму былі сінтэзаваны новыя лінейныя і зоркападобныя полі-9-(4-вінілфеніл)карбазол і полі-9-(4-вініл-2,3,5,6-тэтрафторфеніл)карбазол у шырокім дыяпазоне малекулярных мас (4000-32000 г/моль) з вузкім малекулярна-масавым размеркаваннем, а таксама супалімеры на іх аснове з розным утрыманнем суманамераў.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: распрацаваныя спосабы атрымання новых палімераў і супалімераў, якія змяшчаюць карбазол, могуць быць выкарастаны для вытворчасці матрыц эмісійнага слою высокаэфектыўных палімерных святлодыёдаў.

SUMMARY

Vaitusionak Aliaksei Aliaksandravich

Polymerization of vinyl and thiiran carbazole-containing monomers

Keywords: anionic, cationic and radical polymerization, controlled polymerization, copolymerization, carbazole-containing monomers and polymers, physical properties.

Aim of the work: development of methodology for the synthesis of carbazole-containing polymers with given molecular-weight characteristics and structure by means of controlled polymerization and investigation of physical properties of the synthesized polymers.

Methods: gel permeation chromatography, NMR spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, laser desorption/ionization mass spectrometry, cyclic voltammetry, density functional theory DFT/B3LYP.

Obtained results and their novelty: new linear and star-shaped poly-9-(thiiran-2-ylmethyl)carbazole and poly-3,6-di-*tert*-butyl-9-(thiiran-2-ylmethyl)carbazole with controlled molecular weight (2000-30000 g/mol) were synthesized by means of anionic ring-opening polymerization of corresponding monomers in the presence of thiols and 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. Simultaneous step-growth and chain-growth cationic polymerization of 9-(4-vinylphenyl)carbazole and 3-(4-vinylphenyl)-9-ethylcarbazole in the presence of 1-chloro-1-phenylethane and SnCl₄ was conducted for the first time, that opened opportunity for the synthesis of polymers with unique chain structure.

Poly-3,6-di-*tert*-butyl-9-(2-(viniloxy)ethyl)carbazole with low polydispersity was obtained for the first time by cationic polymerization of corresponding monomer with 1-(isobutoxy)ethylacetate/Et_{1.5}AlCl_{1.5}/1,4-dioxane initiating system. Novel linear and star-shaped poly-9-(4-vinylphenyl)carbazole and poly-9-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-vinylphenyl)carbazole in wide range of molecular weights (4000-32000 g/mol) with narrow molecular-weight distribution, as well as their copolymers with different comonomer composition were synthesized by means of atom transfer radical polymerization and copolymerization.

Recommendations for application: developed methods of the obtaining of novel carbazole-containing polymers and copolymers can be used in the production of host material for emissive layer of polymer light-emitting diodes.

