

УДК 541.64:542.954:535.5

НОВЫЕ КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ. СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА¹

© 2006 г. М. Л. Кештов*, Е. И. Мальцев**, Д. А. Лыпенко**, М. А. Брусенцева**,
М. А. Сосновыи**, В. А. Васнев*, А. С. Перегудов*, А. В. Ванников**, А. Р. Хохлов*

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 07.03.2006 г.

Принята в печать 29.05. 2006 г.

Синтезированы новые карбазолсодержащие полифенилхиноксалины, сочетающие электронные транспортные свойства хиноксалина с дырочными транспортными и люминесцентными свойствами карбазола. Полученные полимеры растворимы в органических растворителях, имеют температуру стеклования в интервале 315–370°C и температуру 10%-ной потери массы 510–560°C (на воздухе). Показано, что эти полимеры обладают электролюминесценцией со спектром в области 450–750 нм и могут быть использованы в качестве излучающих и электронно-дырочных транспортных материалов в полимерных светодиодах.

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы уделяют повышенное внимание изучению полисопряженных полимерных структур, обладающих одновременно интенсивной фотолюминесценцией и эффективным электронно-дырочным транспортом [1]. Материалы с такими свойствами особенно перспективны для создания полноцветных плоских дисплеев нового поколения. В основе принципа работы тонко-слойных светодиодных структур лежит явление электролюминесценции (ЭЛ), связанное с излучательным распадом экситонов, возникающих в результате рекомбинации электронов и дырок, инжектированных из противоположных электродов в полимерный слой. Для получения интенсивной ЭЛ в полимере идеальными условиями являются: во-первых, высокая электронно-дырочная проводимость среды, связанная с подвижностью носителей заряда, и, во-вторых, соблюдение баланса инжекции носителей обоих знаков из противоположных электродов в объем. При этом

значения подвижности электронов и дырок должны быть близки по величине. Поскольку подавляющее большинство электроактивных органических материалов имеют дырочную природу проводимости, поиск новых полимеров, обладающих электронным или одновременно электронно-дырочным транспортом, особенно важен для практики. К узкому кругу известных сегодня высокомолекулярных структур, обладающих в силу особенностей химического строения весьма высокой электронной проводимостью, относятся полихинолины, полиоксазолы и полифенилхиноксалины (ПФХ). Последние наименее изучены. Можно предположить, что более выраженные электроноакцепторные свойства хиноксалинового цикла по сравнению с хинолиновым усилят электронный транспорт в ПФХ. В свою очередь, введение в макромолекулы ПФХ карбазольных фрагментов, обладающих высокой дырочной проводимостью и люминесцентными свойствами, способно улучшить ЭЛ полимера. Нами получен ряд термостойких карбазолсодержащих ПФХ с хорошими механическими и пленкообразующими свойствами. Изучены спектральные и электролюминесцентные свойства светодиодных структур на основе синтезированных полимеров.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32798).

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения новых ПФХ был предварительно синтезирован 3,6-бис-(фенилглиоксалил)(9-этил-9Н-карбазол) (I), для чего 3,6-дибromo-(9-этил-9Н-карбазол) был введен в реакцию кросс-

сочетания с фенилацетиленом с использованием палладиевого катализатора, а образующийся 3,6-бис-(фенилэтинил)(9-этил-9Н-карбазол) окислен до целевого тетракетона II. Обобщенная схема синтеза этих соединений представлена ниже.

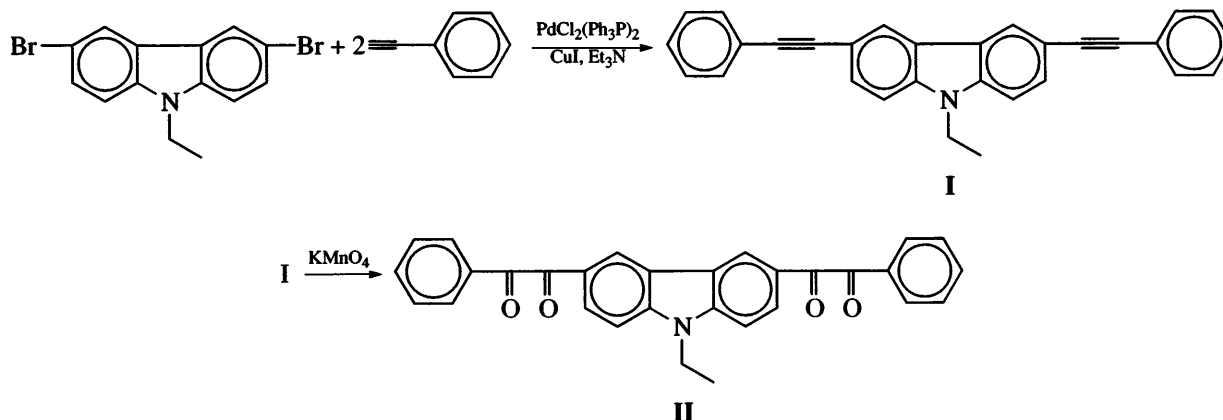


Схема 1

Состав и строение соединений I и II были подтверждены данными элементного анализа, спектроскопии ИК, КР, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В частности в ИК- и КР- спектрах соединения I содержатся полосы, характерные для связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (2216 см^{-1}). В протонном спектре соединения I имеется слабополюный синглет протонов (H_a, H_a') при 8.30 м.д., слабополюная компонента АХ системы протонов (H_c, H_c') с центром при 7.61 м.д. и $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.5\text{ Гц}$, дублет *орто*-протонов (H_d, H_d'), а также мультиплет, представляющий собой наложение сильнополюной компоненты АХ системы протонов (H_b, H_b'), *мета*- и *пара*-протонов ($\text{H}_{e,f}, \text{H}_{e',f'}$) (рис. 1а). В ПМР-спектре также присутствуют сигналы протонов этильной группы – триплет при 1.09 и квартет с центром при 2.59 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения I содержатся сильнополюные сигналы этильной группы при 13.5 и 37.5 м.д., сигналы этинильного фрагмента при 87.5 и 90.3 м.д. (рис. 1б). Кроме перечисленных характерных сигналов между 108 и 140 м.д., присутствуют также 10 интенсивных сигналов, относящихся к 10 различным типам атомов углерода соединения I, че-

тыре из которых четвертичные, что соответствует предлагаемой структуре.

В ИК-спектрах бис- α -дикетона II имеются характерные интенсивные полосы валентных колебаний α -дикетонной группы (1660 см^{-1}). В ПМР-спектре соединения II наблюдается сигнал протона (H_a, H_a') с $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.2\text{ Гц}$, слабополюная компонента АХ системы протонов (H_c, H_c') с центром при 8.21 м.д. и $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.7\text{ Гц}$ (рис. 2, спектр а). В ароматической части ПМР-спектра также содержатся слабополюная компонента *орто*-протонов (H_d, H_d') с $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.0\text{ Гц}$, каждая из которых расщеплена с $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.2\text{ Гц}$ (взаимодействие с $\text{H}_f(\text{H}_{f'})$). Триплет при 7.67 м.д. соответствует *орто*-протонам (H_d, H_d') свободных фенильных групп. Мультиплет с центром при 7.53 м.д. обусловлен наложением сигналов *мета*- и *пара*-протонов ($\text{H}_c, \text{H}_f, \text{H}_c', \text{H}_f'$) свободных фенильных групп. В сильнополюной области присутствуют два мультиплета $\delta = 1.43$ (м, 3H) и 4.44 (м, 2H), относящихся к группам CH_3 и CH_2 соответственно. Спектр ЯМР ^{13}C соединения II отвечает предложенной структуре. Его характерной особенностью является нали-

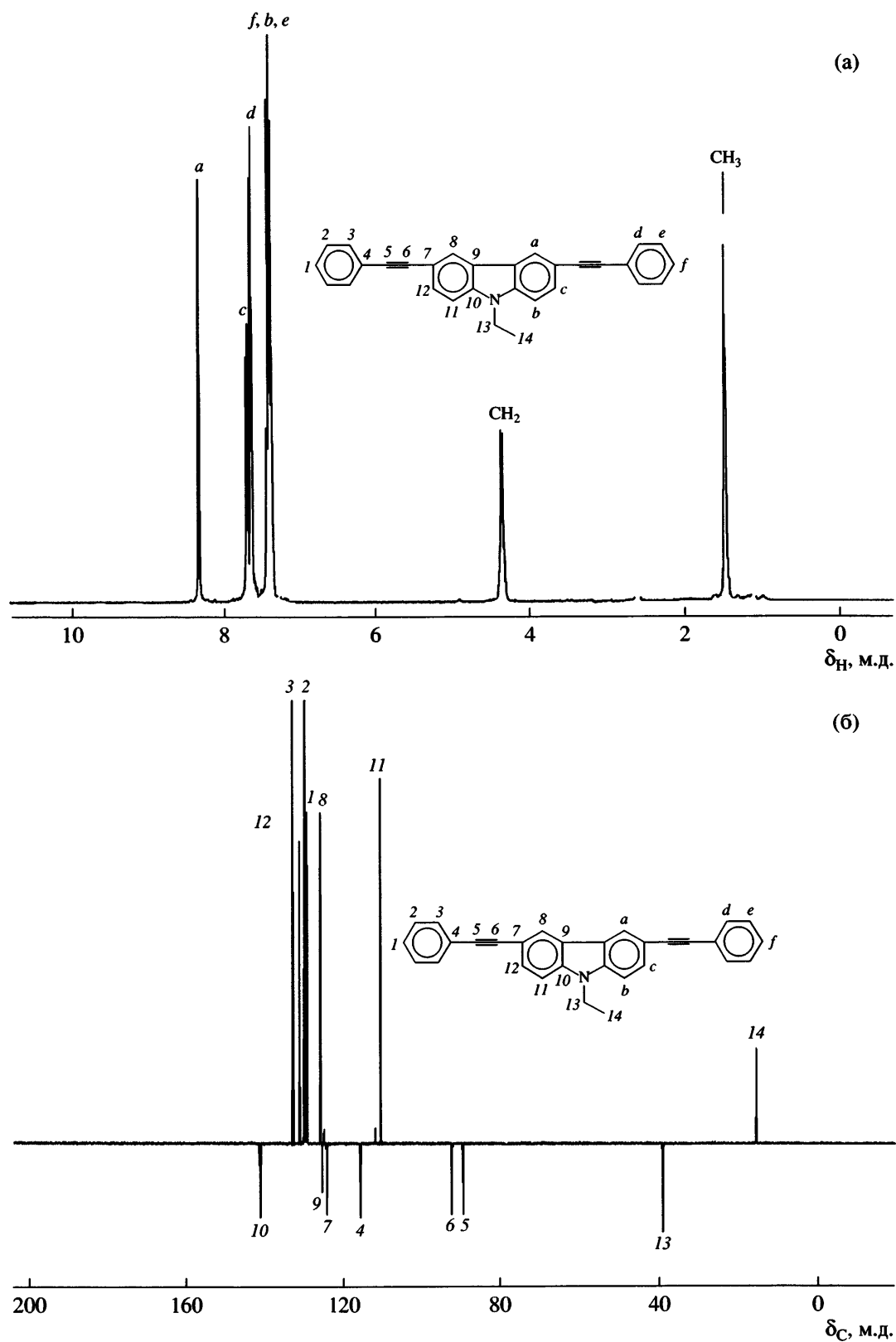
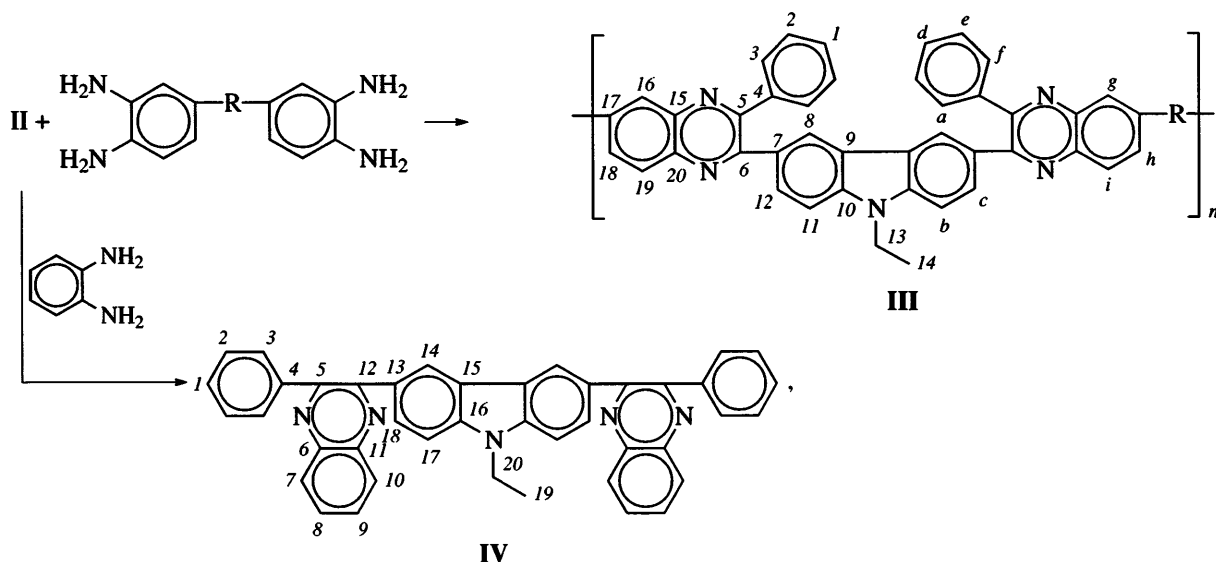


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) соединения I.

чие слабопольных сигналов двух различных карбонильных групп α -дикетонного фрагмента при 194.7 и 193.6 м. д. (рис. 2, спектр б).

Полученный бис- α -дикетон II был использован для синтеза карбазолсодержащего ПФХ (III) в соответствии со схемой



где R = – (IIIa), O (IIIб), CH₂ (IIIв).

Схема 2

Синтезу полимеров предшествовало получение модельного соединения 3,6-бис-(3-фенил-2-хиноксалил)-(9-этил-9Н-карбазола) (IV) на основе соединения II и двукратного мольного количества *o*-фенилендиамин. Строение модельного соединения подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. В ИК-спектрах соединения IV отсутствуют полосы поглощения 1685 и 3200–3400 см⁻¹, характерные

для валентных колебаний групп CO и NH₂ соответственно. В спектрах ЯМР ¹³C в области 200 м.д. отсутствуют сигналы, относящиеся к атому углерода α -дикетонного фрагмента. Спектр ПМР соединения IV сложный, однако отношение интегральных интенсивностей ароматических протонов к алифатическим соответствует предложенной структуре.

Синтез ПФХ проводили в *m*-крезоле при 25°C в течение 5 ч, далее температуру реакционной смеси поднимали до 120°C и выдерживали в этих условиях еще 3 ч. Процесс протекал в гомогенных условиях и позволил синтезировать полимеры с относительно высокой приведенной вязкостью растворов ($\eta_{пр} = 0.72\text{--}0.81$ дл/г). ММ полимеров, определенные методом ГПХ, варьируются в следующих пределах: $M_w = (56.8\text{--}42.2) \times 10^3$ и $M_n = (31.6\text{--}19.5) \times 10^3$. По данным РСА, все полимеры аморфны, что, по-видимому, связано с их изомерной разноразветвленностью, и это предопределило хорошую растворимость ПФХ в широком наборе органических апротонных и хлорированных растворителей, таких как ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-метилпирролидон, хлороформ и дихлорэтан.

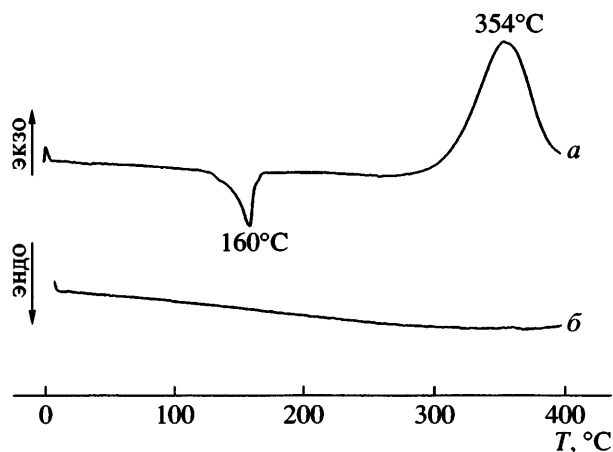
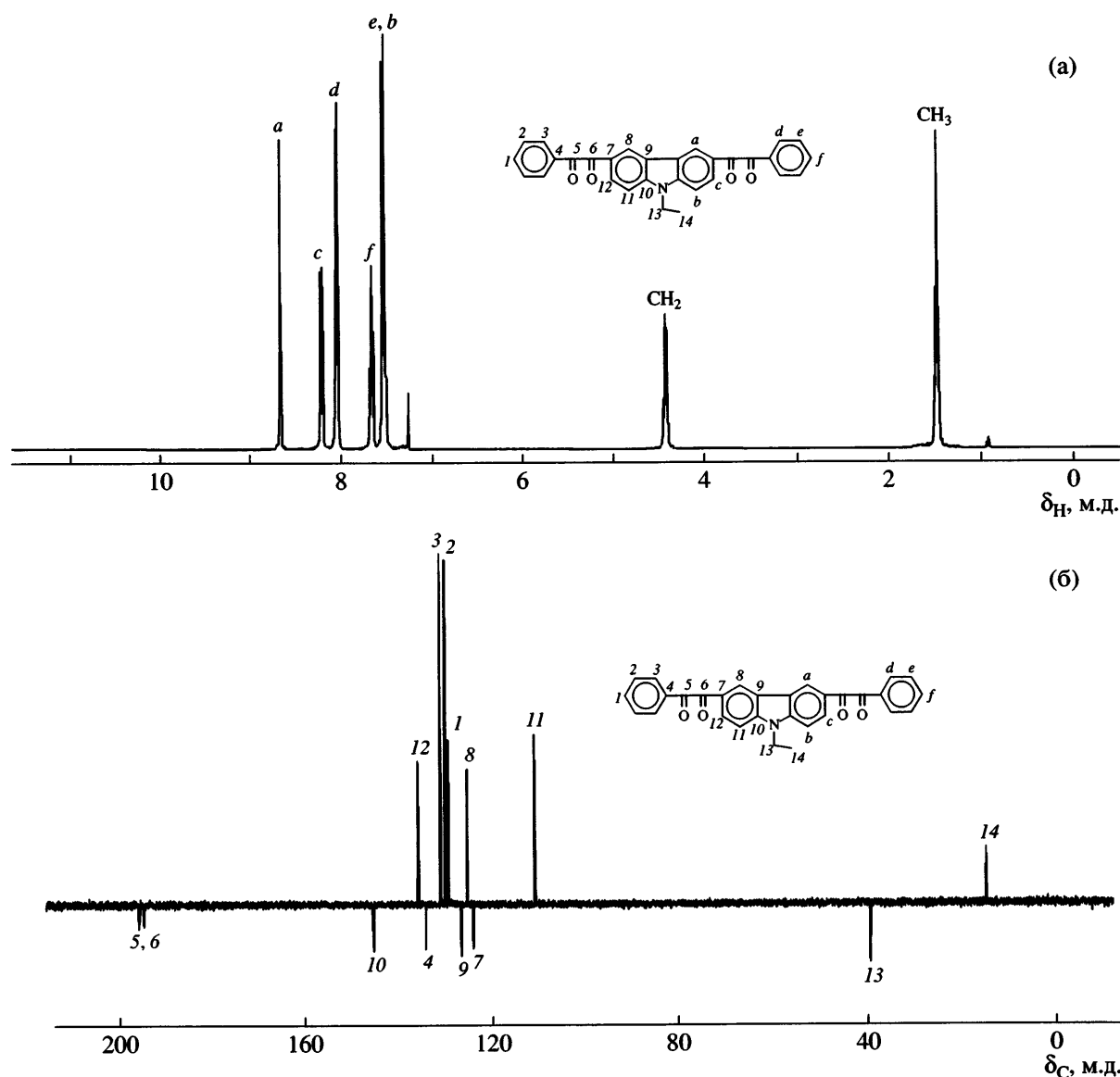


Рис. 2. Термограммы ДСК соединения I при первом (а) и втором (б) прогревании образца.


 Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) соединения II.

Строение полимера III подтверждено данными спектроскопии ИК, КР, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения в области 1640 см^{-1} , характерные для валентных колебаний связей CN в хиноксалиновых циклах, и отсутствуют полосы поглощения в области $1660\text{--}1680$ и $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям групп CO и NH_2 исходных соединений. В спектре ПМР полимеров имеются сигналы всех протонов, присутствующих в полимере IIIб (схема 2), спектр которого в качестве примера приведен на рис. 3а. Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов групп ароматической и алифатической части всех

полимеров подтвердило их строение. В спектре ЯМР ^{13}C полимера IIIб (рис. 3б) в области $108\text{--}162$ м.д. присутствуют 9 сигналов, относящихся к девяти четвертичным атомам углерода, и 9 сигналов, соответствующих атомам углерода связи C–H, что согласуется с предлагаемой структурой. В сильнополюной области имеется два сигнала при 13.7 и 39.5 м.д. углеродов групп CH_3 и CH_2 . В спектрах ЯМР ^{13}C полимеров отсутствуют сигналы α -дикетонных фрагментов в области $190\text{--}195$ м.д. Некоторые характеристики ПФХ приведены в таблице.

Термические свойства соединения I исследованы методами ДСК и ТГА. На кривой ДСК соеди-

Некоторые характеристики карбазолсодержащих ПФХ общей формулы III

Полимер	-R-	$\eta_{\text{пр}}$ (м-крезол, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{\text{размягч}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}^*$ (ТГА, $\Delta T = 20$ град/мин)	Свойства пленок при растяжении	
								σ , МПа	ϵ , %
IIIa	—	0.81	57.5	37.0	1.55	370	560/580	90	5
IIIб	—O—	0.72	40.5	32.0	1.27	320	520/550	81	8
IIIв	—CH ₂ —	0.79	45.5	34.8	1.30	315	510/530	75	9

* Температура 10%-ной потери массы на воздухе (числитель) и в аргоне (знаменатель).

нения I (рис. 4а) присутствуют острый пик эндотермы плавления при 160°C и довольно широкий и интенсивный экзотермический переход, начинающийся с 360°C и достигающий максимума при 410°C, что типично для реакций интернальных этинильных групп. При повторном нагревании образца на кривой ДСК не обнаруживается экзотермический переход (рис. 4б). По-видимому, при прогревании происходит “сшивка” по тройным связям, при этом продукты реакции теряют способность растворяться в органических растворителях, что является дополнительным доказательством протекания реакции по этинильным группам.

Температуры размягчения ПФХ, найденные из термомеханических кривых, лежат в области 315–370°C. Температуры 10%-ной потери массы, определенные методом ТГА в атмосфере аргона и на воздухе, находятся в диапазоне 530–580 и 510–560°C соответственно. Из таблицы следует, что введение в аминную компоненту мостиковых групп О и CH₂ приводит к понижению температур размягчения и разложения полимеров. Хорошая растворимость ПФХ позволила получить из их растворов пленки (30 мкм) с прочностью на разрыв $\sigma = 75$ –90 МПа и относительным удлинением $\epsilon = 5$ –9%.

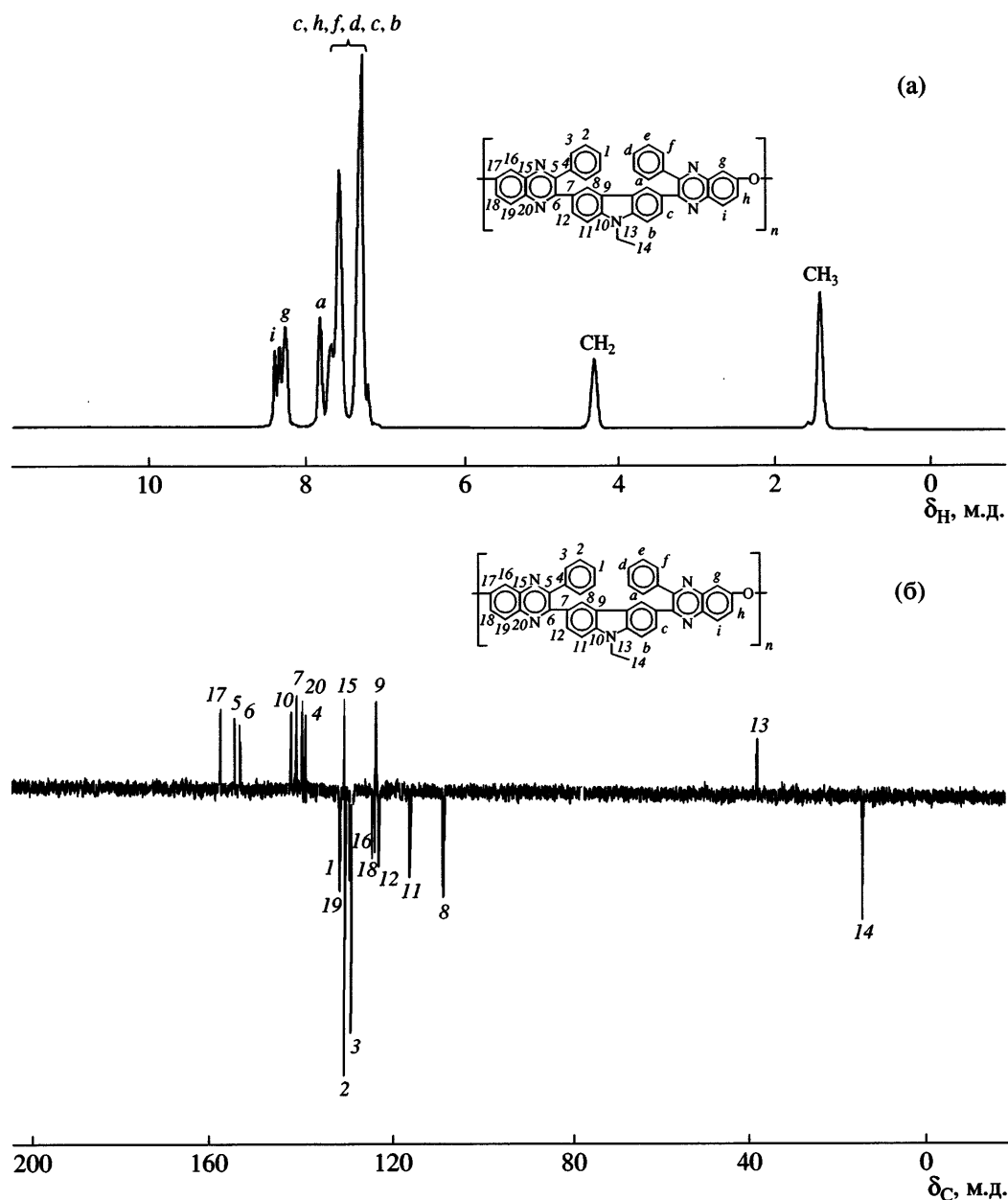
Оптические свойства

Длинноволновые полосы оптического поглощения разбавленных (10^{-5} моль/л) растворов полимеров в хлороформе имеют максимумы в области 390–420 нм (рис. 5, кривые 1–3). По форме они совпадают со спектром синтезированного нами модельного соединения — 2,2',3,3'-тетрафенил-6,6'-дихиноксалина (ТФДХ) (рис. 5, кривая 4). Наблюдаемый сдвиг полос поглощения у полимеров в длинноволновую сторону связан с влиянием на звенья ТФДХ, входящие в состав ПФХ, соседних

3,6-карбазольных групп, обладающих электронодонорными свойствами. Спектр поглощения самих карбазольных групп расположен в области $\lambda \leq 350$ нм (рис. 5, кривая 5).

Поскольку цепи полимеров состоят из чередующихся электронодонорных и электроноакцепторных групп, образующих протяженные участки полисопряжения, можно ожидать, что форма спектров и положение максимумов поглощения ПФХ в длинноволновой их части будет определяться как π - π^* -переходами, так и процессами внутрицепного переноса заряда между соседними фенилхиноксалиновыми и карбазольными группами [2]. У полимера IIIa (рис. 5, кривая 1), имеющего в силу строения более протяженные участки полисопряжения, максимум длинноволновой полосы сдвинут в низкоэнергетическую сторону по сравнению с полимерами IIIб и IIIв из-за понижения энергии π - π^* -переходов. Прямым следствием наличия у соединения IIIa протяженных участков полисопряжения является также высокое значение квантового выхода фотолюминесценции, равное $\phi = 0.31$, по сравнению с 0.14 и 0.12 для полимеров IIIб и IIIв.

У всех трех полимерных структур форма полос поглощения изменяется при переходе от раствора к твердой матрице. После прогревания пленочных образцов в вакууме длинноволновой край их спектра поглощения смещается более чем на 200 нм в сторону меньших энергий (рис. 6, кривые 2) по сравнению со спектрами растворов (рис. 6, кривые 1). Сопоставление формы указанных полос в растворах и пленках, прогретых в вакууме, показывает, что у всех трех структур появляется по крайней мере еще один тип электронных взаимодействий. При переходе от раствора к пленкам усиливается межмолекулярное взаимодействие между ароматическими фрагментами макромолекул вследствие понижения сегментной подвижно-


 Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) полимера III.

сти цепей. В результате образуются упорядоченные межцепные π -структуры, так называемые “стопки” [3], способствующие делокализации экситонных состояний в системе. Повышенную склонность к образованию таких π -структур должны проявлять полимеры с менее жесткой цепью. Действительно, максимальный сдвиг ($\Delta\lambda = 35$ нм) длинноволновой полосы поглощения наблюдается в случае полимера IIIв (рис. 6в), у которого сопряженные звенья разделены группами CH_2 . Разность уровней высшей занятой и низшей

свободной молекулярных орбиталей уменьшается при этом с 0.28 до 0.25 эВ.

При селективном возбуждении растворов полимеров и полимерных пленок светом в полосе поглощения ПФХ зарегистрирована интенсивная зелено-голубая фотолюминесценция (ФЛ) (рис. 7). В пленках максимум спектра ФЛ у всех трех структур сдвигался в длинноволновую сторону по сравнению с растворами. Если величина сдвига полос ФЛ отражает степень влияния жесткости матрицы на степень свободы вращения сег-

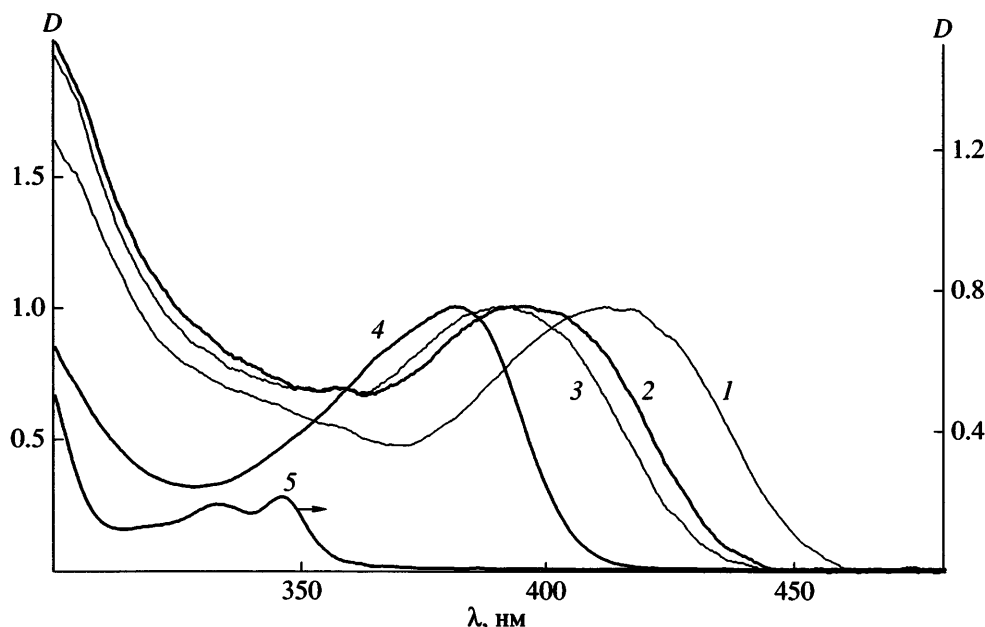


Рис. 5. Нормированные спектры оптического поглощения синтезированных соединений IIIa (1), IIIb (2), IIIc (3), ТФДХ (4) в растворах в хлороформе (10^{-5} моль/л); 5 – ненормированный спектр поглощения раствора поливинилкарбазола в хлороформе.

ментов цепи, то из полученных данных следует, что эффект особенно сильно проявляется для полимеров IIIa ($\Delta\lambda_1 = 30$ нм) и IIIc ($\Delta\lambda_3 = 27$ нм). Кроме твердых образцов IIIa, у спектров которых наблюдалась слабая колебательная структура с длинноволновой стороны от максимума, указывающая на наличие электронных донорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействий, форма полос ФЛ не изменялась.

Электролюминесцентные свойства

В полимерных светодиодных структурах (рис. 8б, вставка) на основе слоев ПФХ, высушенных на воздухе в течение 6 ч, но не прогретых в вакууме, получены спектры ЭЛ в диапазоне 430–850 нм, имеющие сложную форму (рис. 8а, кривые 1–3). Полоса с максимумом в области 500 нм присутствует в спектрах ЭЛ всех трех ПФХ. По своим характеристикам она практически полностью соответствует спектрам ФЛ полимерных слоев (рис. 7б), т.е. принадлежит ЭЛ макромолекул ПФХ. В спектре ЭЛ образцов IIIa (рис. 8а, кривая 1) с длинноволновой стороны дополнительно появляется полоса с максимумами при 600–615 нм. В случае слоев IIIb она также присутствует (кривая 2), но только в виде плеча. Прогревание слоев ПФХ в вакууме приводило к значи-

тельному понижению собственной ЭЛ полимера и росту интенсивности излучения длинноволновой полосы (рис. 8б, кривые 1–3).

Появление в спектрах ФЛ полимерных пленок новых полос, не принадлежащих индивидуальным компонентам, может быть связано с образованием эксиплексных состояний [4]. Присутствие в составе ПФХ чередующихся электронодонорных карбазальных и электроноакцепторных фенилхиноксалиновых фрагментов создает условия для формирования слабых межцепных электронных донорно-акцепторных комплексов. Согласно известным представлениям, они должны иметь оптическую полосу поглощения в коротковолновой области. Однако в слоях ПФХ нам не удалось зарегистрировать спектр поглощения, принадлежащий этим образованиям, что, по-видимому, связано с низкой концентрацией комплексов в слое в силу стерических трудностей формирования таких межцепных образований. С другой стороны, ЭДА-комплексы имеют низкие значения коэффициентов экстинкции, что также затрудняет их наблюдение на фоне интенсивного собственного поглощения ПФХ.

С целью установления возможной роли комплексообразования в механизме электролюминесценции ПФХ как полимеров с полисопряжен-

ной структурой, содержащих одновременно донорные и акцепторные звенья, использовали ТФДХ. Последний вводили в слой ПФХ как химически не связанный низкомолекулярный аналог электроноакцепторных звеньев, входящих в основную цепь полимера. В результате в спектре поглощения ПФХ–ТФДХ (рис. 9, кривая 1) исчезал длинноволновый “хвост”, принадлежащий межцепным π -структурам, “стопкам” (рис. 9, кривая 2). Наблюдались только две перекрывающиеся полосы, принадлежащие ПФХ и ТФДХ. Резко изменялась интенсивность и форма спектров ЭЛ структур ПФХ–ТФДХ (рис. 10, кривая 2) по сравнению с ПФХ (кривая 1). Интенсивность длинноволновой полосы ЭЛ в слоях ПФХ–ТФДХ возрастала более чем в 5 раз по сравнению с чистым полимером (рис. 10, кривая 1). При этом сам ПФХ вносил малозаметный вклад в спектр ЭЛ в виде плеча при $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм (рис. 10, кривая 2). Полученные результаты прямо подтверждают тот факт, что интенсивная длинноволновая полоса ЭЛ в слоях ПФХ принадлежит возбужденным состояниям, в образовании которых участвуют хиноксалиновые и карбазольные группы. Рост интенсивности эксиплексной полосы после прогрева слоев объясняется удалением растворителя из объема, что вызывает усиление межцепных ЭДА-взаимодействий. Ранее наблюдали образование эксиплексов между поливинилкарбазолом (ПВК) и ТФДХ [5]. В указанном примере, однако, образование ЭДА-комплексов имело место не в объеме полимера, а на границе раздела ПВК–ТФДХ в двухслойных светодиодных структурах. При этом слой ТФДХ на поверхности ПВК формировали методом термического вакуумного испарения.

Таким образом, введение в состав основной цепи полихиноксалинов электронодонорных карбазольных групп обеспечивает не только дополнительно, как ожидалось, дырочный транспорт, но и придает системе эксиплексный характер ЭЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам.

3,6-Бис-(фенилэтинил)(9-этил-9Н-карбазол) (I). К раствору 1.77 г (5 ммоль) 3,6-дибромо-(9-этил)карбазола и 1.02 г (10 ммоль) фенилацетилена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли

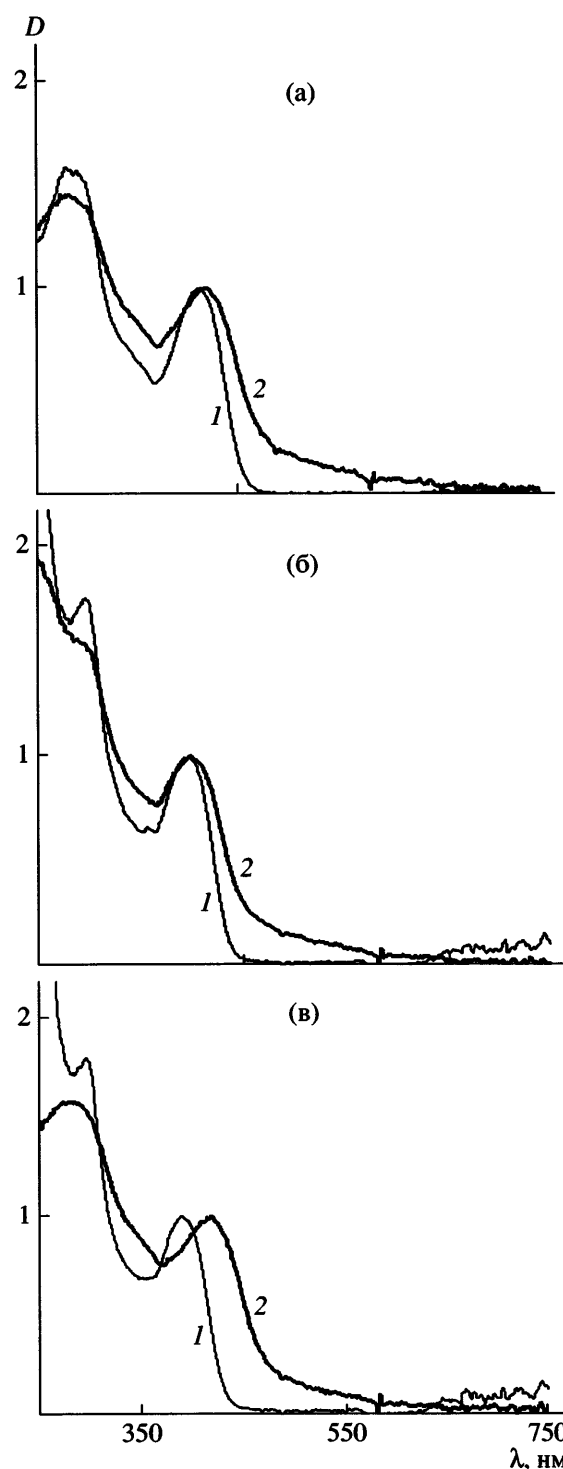


Рис. 6. Спектры оптического поглощения полимеров IIIa (а), IIIб (б) и IIIв (в) в растворах хлороформе (1) и пленках, прогретых в вакууме при 150°C в течение 6 ч (2).

0.035 г (0.05 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, 0.013 г (0.05 ммоль) Ph_3P , 0.019 г (0.01 ммоль) CuI . Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок от-

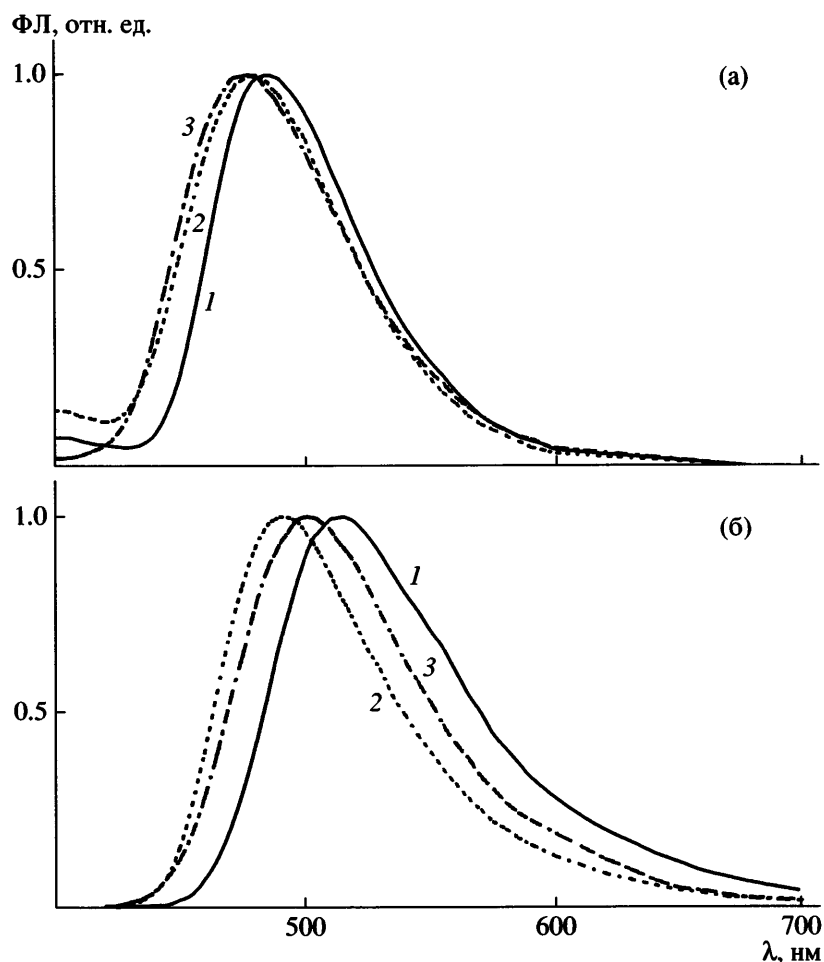


Рис. 7. Спектры ФЛ растворов полимеров IIIa (1), IIIb (2) и IIIv (3) под действием света $\lambda = 350$ нм (а) и полимерных пленок, прогретых в вакууме в течение 6 ч, при возбуждении светом $\lambda = 350$ нм (б).

фильтровали и промывали 10%-ным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.88 г (95%). $T_{пл} = 159-160^\circ\text{C}$ (из бутанола). КР (см^{-1}): 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

Найдено, %: C 91.11; H 5.51; N 3.56.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}$

вычислено, %: C 91.11; H 5.35; N 3.54.

3,6-Бис-(фенилглиоксалил)(9-этил-9Н-карбазол) (II). В трехгорлую колбу загружали 2.37 г (6 ммоль) 3,6-бис-(фенилэтинил)(9-этил-карбазола), 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды, 3.78 г KMnO_4 и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат

и ацетон от промывки объединили и упаривали на ротаторном испарителе. Оставшийся осадок промывали водой до нейтральной реакции. Сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 2.65 г (96%). $T_{пл} = 219-220^\circ\text{C}$. КР (см^{-1}): 1681 ($\text{C}=\text{O}$).

Найдено, %: C 78.32; H 5.51; N 3.03.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NO}_4$

вычислено, %: C 78.41; H 4.61; N 3.05.

Синтез полифенилхиноксалина IIIб. К суспензии 0.4605 г (2 ммоль) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида в 5 мл *m*-крезола прибавляли 0.9191 г (2 ммоль) 3,6-бис-(фенилглиоксалил)(9-этил-карбазола). Реакционную массу при перемешивании выдерживали 2 ч при 25°C , далее поднимали температуру до 120°C и грели в этих условиях 5 ч. За-

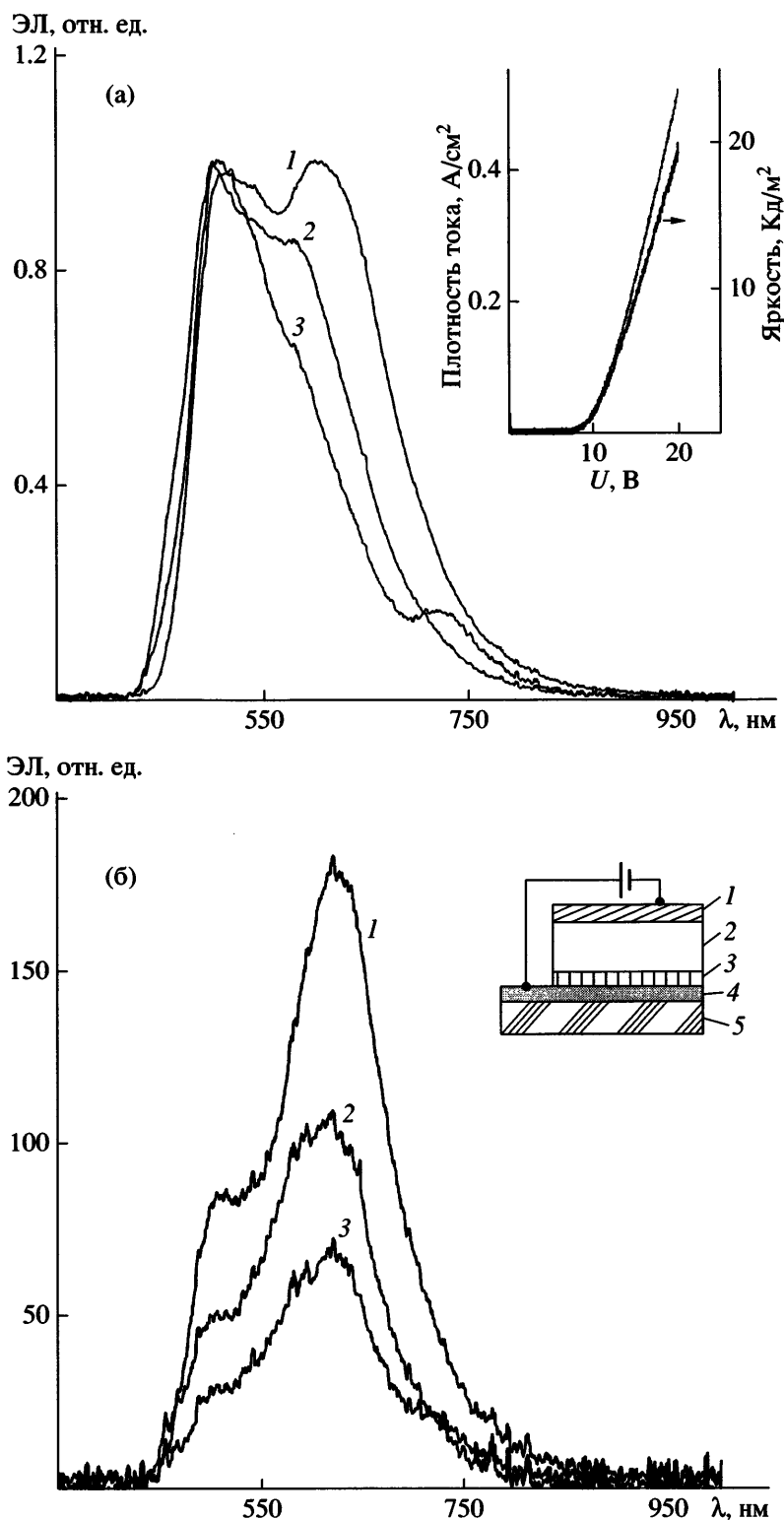


Рис. 8. Спектры ЭЛ светодиодных структур, включающих слои ПФХ Ша (1), ПШб (2) и ПШв (3), высушенные на воздухе (а) и в вакууме (б) в течение 6 ч. На вставке рис. 8а показана зависимость плотности тока и яркости излучения в светодиодной структуре, включающей полимер Ша; на вставке рис. 8б – схема светодиодной структуры, включающей рабочий слой на основе ПФХ: 1 – кальций, 2 – светоэмиссионный слой ПФХ, 3 – подслой полиэтилендиокситиофена, 4 – токопроводящий прозрачный слой оксидов $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$, 5 – стеклянная подложка.

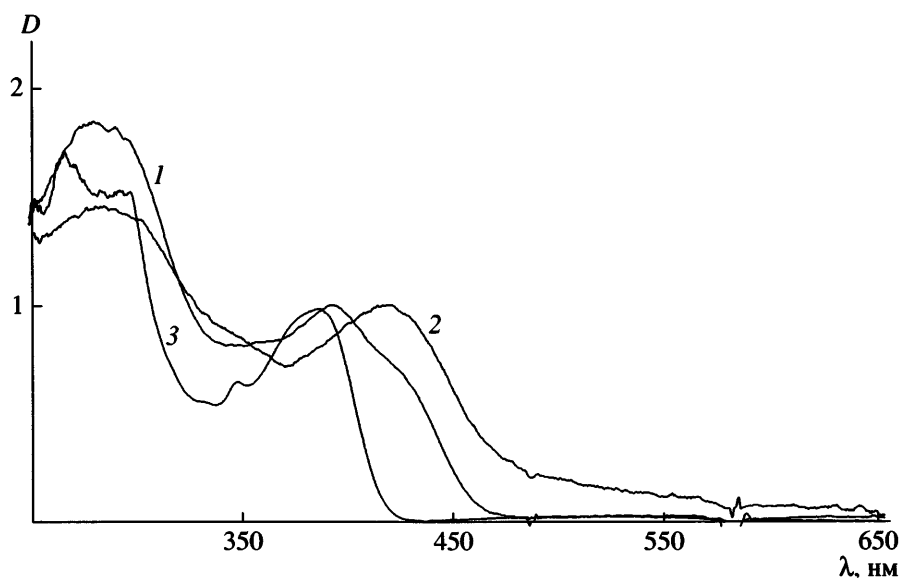


Рис. 9. Спектры оптического поглощения прогретых в вакууме в течение 6 ч полимерных пленок Ша-ТФДХ (1) и Ша (2), а также раствора ТФДХ в хлороформе (3).

тем раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток ацетона. Осадок полимера отфильтровали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C. Приведенная вязкость Шб 0.72 дл/г в *m*-крезоле при концентрации 0.5 г/дл и 25°C. Аналогично синтезировали все ПФХ типа Ш (таблица).

3,6-Бис-(3-фенил-2-хиноксалил)(9-этил-9Н-карбазол) (IV). В трехгорлую колбу емкостью 25 мл,

снабженную мешалкой и вводом для аргона, загружали 0.4595 г (1 ммоль) соединения II, 0.2163 г (2 ммоль) *o*-фенилендиамин, 9 мл хлороформа, 1 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 22 ч. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток перекристаллизовали из этилового спирта. Выход 0.543 г (90%). $T_{пл} = 250-252^\circ\text{C}$.

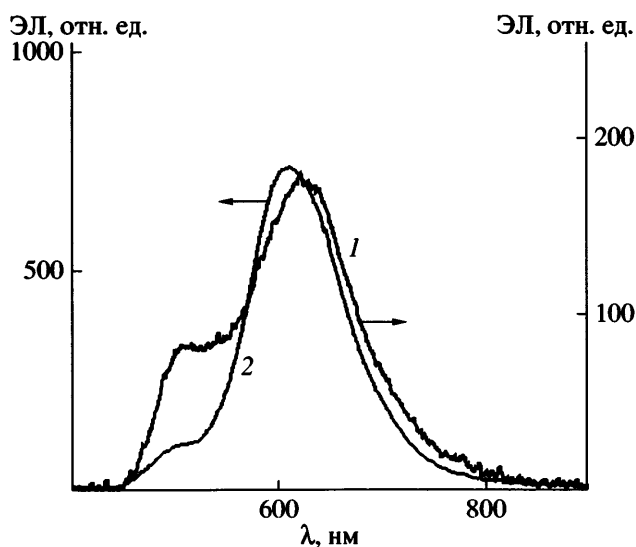


Рис. 10. Спектры ЭЛ светодиодных структур на основе прогретых в вакууме в течение 6 ч слоев Ша (1) и Ша-ТФДХ при эквимольной концентрации компонентов (2).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.28–7.35 (м, 8H, H), 7.53–7.59 (м, 6H, H), 7.75–7.78 (м, 4H, H), 8.18–8.32 (м, 4H, H), 8.33 (с, 2H, H_a), 4.30 (м, 2H, CH_2), 1.44 (т, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 108.15 (C^{14}H), 122.46 (C^{17}H), 123.12 (C^{15}), 128.03 (C^{18}H), 128.20 (C^3H), 128.61 (C^{10}H), 128.97 (C^7H), 129.04 (C^8H), 129.40 (C^9H), 129.65 (C^2H), 129.74 (C^1H), 130.09 (C^{11}), 139.45 (C^6), 140.52 (C^4), 140.82 (C^{13}), 141.30 (C^{16}), 153.52 (C^{12}), 153.88 (C^5), 37.73 (CH_2), 13.68 (CH_3).

Найдено, %:	C 83.41;	H 4.81;	N 11.46.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_5$			
вычислено, %:	C 83.56;	H 4.84;	N 11.60.

2,2',3,3'-Тетрафенил-6,6'-дихиноксалил (ТФДХ).

Соединение синтезировали аналогично соединению IV. Выход 0.543 г (90%). $T_{пл} = 300-302^\circ\text{C}$ (по лит. данным [6] $T_{пл} = 299-300^\circ\text{C}$).

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Perkin-Elmer 1720-X", ТГА осуществляли на приборе "Perkin-Elmer TGA-7" при нагревании со скоростью 20 град/мин. Анализ ММР проводили методом ГПХ, используя жидкостной хроматограф фирмы "Bruker" марки LC21 с рефрактометрическим и УФ-детекторами. Условия хроматографирования: хлористый метилен, 1 мл/мин, $\lambda = 390$ нм. Калибровка по ПС-стандартам.

Полимерные слои и многослойные светодиодные структуры получали из растворов ПФХ в хлороформе из расчета 10.0 мг полимера на 1.0 мл растворителя при комнатной температуре. Формирование слоев заданной толщины ($d \leq 100$ нм) осуществляли методом полива на центрифуге (3000 об/мин) в среде сухого аргона. В качестве подложек использовали стеклянные пластины, покрытые слоем прозрачного токопроводящего электрода (анода) на основе $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO) с поверхностным сопротивлением, не превышающим 30 Ом на квадрат. Исследовали однослойные структуры, однако при необходимости методом центрифугирования наносили дополнительный инжекционный слой состава полиэтилендиокситиофен-стиролсульфокислота. Перед нанесением этого слоя или рабочего слоя на основе полифенилхиноксалина поверхность анода тщательно очищали путем последовательной обработки на ультразвуковой установке в растворах изопропилового спирта, ацетона и хлороформа. На конечной стадии очистки поверхности анода обрабатывали кислородной плазмой и облучали УФ-излучением ксеноновой лампы с длиной волны излучения 172 нм в условиях прямого контакта с источником. Конечной стадией изготовления светодиодной структуры являлось нанесение слоя непрозрачного металлического катода методом термического вакуумного испарения Са при давлении 10^{-6} мм рт. ст. на установке ВУП-5, оборудованной высоковакуумным турбомолекулярным насосом с целью избежания возможного контакта со следами вакуумных масел в зоне напыления. Для защиты металлического катода от окисления кислородом воздуха и воздействия воды сверху дополнительно наносили защитный слой серебра. Толщину полимерных слоев изме-

ряли с помощью профилографа-профилометра модели М-170 и интерференционного микроскопа модели МИИ-4М с визуализацией изображения (Программа "Видео Тест – Размер 5.0"). Спектры поглощения и ЭЛ тонкослойных структур регистрировали с помощью оптоволоконных спектрофотометра PC2000 и спектрофлуориметра SF2000 как в боксе, наполненном аргоном, так и на воздухе.

Спектры ФЛ полимерных слоев записывали на спектрофлуориметре модели "Hitachi 850". Яркость излучения образцов измеряли с помощью люксметра модели ТКА-ПК.

Квантовый выход ФЛ разбавленных растворов полимеров (10^{-5} моль/л) в хлороформе определяли по формуле [7]

$$Q_x = Q_r \left(\frac{A_r(\lambda_r)}{A_x(\lambda_x)} \right) \left(\frac{I(\lambda_r)}{I(\lambda_x)} \right) \left(\frac{n_x^2}{n_r^2} \right) \left(\frac{D_x}{D_r} \right),$$

где $I(\lambda)$ – относительная интенсивность возбуждающего света с длиной волны λ , n – коэффициент рефракции раствора, D – площадь исправленного спектра испускания, A – поглощение раствора при длине волны возбуждающего света λ . Индексы x и r обозначают соответствующие величины, относящиеся к исследуемому раствору и раствору, содержащему люминофор с известным квантовым выходом.

Кривые отклика сигнала ЭЛ на подачу импульса напряжения, а также вольтамперные и диодные характеристики излучающих полимерных структур регистрировали на установке Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shim H.-K., Jin J.I. // Adv. Polym. Sci. 2002. V. 158. P. 193.
2. Thomas K.R.J., Velusamy M., Lin J.T., Chuen C.-H., Tao Y.-T. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 7. P. 1860.
3. Kulkarni A.P., Jenekhe S.A. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 21. P. 7867.
4. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 164.

5. Wang J.-F., Kawabe Y., Shaheen S.K., Morrell M.M., Jabbour G.E., Lee P.A., Anderson J., Armstrong N.R., Kippelen B., Mash E.A., Peyghambarian N. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. № 3. P. 230.
6. Cannell J., Coulthard A., Micklethwait F. // *J. Chem. Soc.* 1912. V. 101. № 12. P. 2303.
7. Demas J.N., Crosby G.A. // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. № 8. P. 991.

New Carbazole-Containing Polyphenylquinoxalines: Synthesis, Photophysical, and Electroluminescent Properties

M. L. Keshtov^a, E. I. Mal'tsev^b, D. A. Lypenko^b, M. A. Brusentseva^b, M. A. Sosnovyi^b,
V. A. Vasnev^a, A. S. Peregudov^a, A. V. Vannikov^b, and A. R. Khokhlov^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

e-mail: keshtov@ineos.ac.ru

Abstract—New carbazole-containing polyphenylquinoxalines combining the electron-transport behavior of quinoxaline with hole-transport and electroluminescent properties of carbazole have been synthesized. The polymers show solubility in organic solvents. Their glass transition temperatures range from 315 to 370°C, and temperatures corresponding to 10% weight loss vary from 510 to 560°C (in air). It has been demonstrated that these polymers exhibit electroluminescent behavior in the 450–750 nm spectral region and offer promise as emitting and electron-hole transport materials for polymeric light-emitting diodes.