

МІНІСТЭРСТВА АДУКАЦЫІ РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ
БЕЛАРУСКІ ДЗЯРЖАЎНЫ ЎНІВЕРСІТЭТ
ХІМІЧНЫ ФАКУЛЬТЭТ
Кафедра высокамалекулярных злучэнняў

БЕЛАВУСАЎ Георгій Канстанцінавіч

**СІНТЭЗ ПАЛІМЕРАЎ СТЫРОЛЬНАГА ТЫПУ З ДОНАРНЫМІ
ФРАГМЕНТАМІ ДЛЯ ІХ ЎЖЫВАННЯ Ў ВЫРАБЕ СВЯТЛОДЫЁДАЎ**

Магістарская дысертацыя
спецыяльнасць 1-31 80 06 «Хімія»

Навуковы кіраўнік:
Вайтусёнак А.А.
кандыдат хімічных навук

Дапушчаны да абароны
«__» _____ 2023 г.
Заг. кафедры высокамалекулярных
злучэнняў, прафесар
д.х.н. С.В. Касцюк

Мінск, 2023

АГУЛЬНАЯ ХАРАКТЭРЫСТЫКА ПРАЦЫ

Магістарская дысертацыя: 64 с., 28 мал., 3 табліцы, 104 літаратурныя крыніцы, 3 дадаткі.

Ключавыя словы: арганічныя святлодыёды, матрыцы для эмісійнага слоя, донарныя манамеры стырольнага тыпу, кантралюемая радыкальная полімерызацыя.

Аб'екты даследавання – манамеры, якія змяшчаюць донарныя гетэрацыклічныя фрагменты. Мэта работы – сінтэз чатырох донарных манамераў стырольнага тыпу, даследаванне іх радыкальнай гомапалімерызацыі з абарачальным далучэннем агенту перадачы ланцуга з наступнай фрагментацыяй утворанага інтэрмедыяту, стварэнне арганічных святлодыёдаў на аснове атрыманых палімераў.

Здзейснены сінтэз 9-(4-вінілфеніл)карбазолу, 9-(4-вінілфеніл)-3,6-дыметоксікарбазолу, 9-(3-вінілфеніл)-3,6-дыметоксікарбазолу і 10-(4-вінілфеніл)фенаксазіну пры дапамозе *крос*-спалучэння па Бухвальду-Хартвігу.

Даследавана радыкальная гомапалімерызацыя чатырох атрыманых манамераў стырольнага тыпу на ініцыруючай сістэме 2-(дадэцылтыякарбонатыяілтыя)-2-метылпрапіёнавая кіслата / 2,2'-азабіс-(ізабутыранітрыл) у цыклагексаноне пры 70°C. Полімерызацыі праводзіліся пры розных суадносінах $[M]_0/[I]_0 = 40, 100$ ды 500. У большасці вопытаў даследавання працэсы полімерызацыі характарызаваліся лінейнымі кінэтычнымі залежнасцямі першага парадку, а таксама лінейнымі залежнасцямі сярэднелікавая малекулярная маса – канверсія, што сведчыць аб магчымасці праводзіць палімерызацыю сінтэзаваных манамераў у кантралюемым рэжыме і атрымліваць палімеры з M_n да 36 000 г/моль і вузкім малекулярна-масавым размеркаваннем ($D = 1,25-1,50$), выкарыстоўваючы распрацаваную сістэму.

Аналіз структур сінтэзаваных манамераў і палімераў праводзіўся пры дапамозе спектраскапіі ЯМР 1H . Канверсіі манамера у палімер былі вызначана гравіметрычна, а малекулярна-масавыя характарыстыкі палімераў – з выкарыстаннем гель-пранікальнай храматаграфіі.

На аснове сінтэзаваных палімераў былі створаны арганічныя святлодыёды другога пакалення, якія паказалі лепшыя фотафізічныя характарыстыкі за святлодыёды, атрыманыя на аснове камерцыйных аналагаў.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Магистерская диссертация: 64 с., 28 рис., 3 таблицы, 104 литературных источника, 3 приложения.

Ключевые слова: органические светодиоды, матрицы для эмиссионного слоя, донорные мономеры стирольного типа, контролируемая радикальная полимеризация.

Объекты исследования – мономеры, содержащие донорные гетероциклические фрагменты. Цель работы – синтез четырёх донорных мономеров стирольного типа, исследование их радикальной гомополимеризации с обратимым присоединением агента передачи цепи с последующей фрагментацией образованного интермедиата, создание органических светодиодов на основе полученных полимеров.

Проведён синтез 9-(4-винилфенил)карбазола, 9-(4-винилфенил)-3,6-диметоксикарбазола, 9-(3-винилфенил)-3,6-диметоксикарбазола и 10-(4-винилфенил)феноксазина при помощи *кросс*-сочетания по Бухвальду-Хартвигу.

Исследована радикальная гомополимеризация четырёх полученных мономеров стирольного типа на иницирующей системе 2-(додецилтиокарбонаттио)-2-метилпропионовая кислота / 2,2'-азобис(изобутиронитрил) в циклогексаноне при 70°C. Полимеризации проводились при разных соотношениях $[M]_0/[I]_0 = 40, 100$ и 500. В большинстве опытов исследованные процессы полимеризации характеризовались линейными кинетическими зависимостями первого порядка, а также линейными зависимостями среднечисловая молекулярная масса – конверсия, что свидетельствует о возможности проводить полимеризацию синтезированных мономеров в контролируемом режиме и получать полимеры с M_n до 36 000 г/моль и узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,25-1,50$), используя разработанную систему.

Анализ структур синтезированных мономеров и полимеров проводился при помощи спектроскопии ЯМР 1H . Конверсии мономера в полимер определялись гравиметрически, а молекулярно-массовые характеристики полимеров – с использованием гель-проникающей хроматографии.

На основе синтезированных полимеров были созданы органические светодиоды второго поколения, которые показали лучшие фотофизические характеристики, чем светодиоды, полученные на основе коммерческих аналогов.

GENERAL CHARACTERISTIC OF WORK

Master's thesis: 64 p., 28 fig., 3 tables, 104 sources, 3 applications.

Keywords: organic light-emitting diodes, hosts for emission layer, donor styrene-type monomers, controlled radical polymerization,.

Objects of investigation are donor heterocyclic-containing monomers. The aim of the research is the synthesis of four donor styrene-type monomers, the reversible addition–fragmentation chain-transfer radical polymerization of them, the production of organic light-emitting diodes based on the obtained polymers.

9-(4-vinylphenyl)-9*H*-carbazole, 3,6-dimethoxy-9-(4-vinylphenyl)-9*H*-carbazole, 3,6-dimethoxy-9-(3-vinylphenyl)-9*H*-carbazole and 10-(4-vinylphenyl)-10*H*-phenoxazine were synthesized using Buchwald–Hartwig *cross*-coupling.

Radical homopolymerization of four obtained donor styrene-type monomers in the presence of initiating system 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid / 2,2'-azobis-(isobutyronitrile) in cyclohexanone at 70°C have been investigated. Polymerizations were carried out at different ratios $[M]_0/[I]_0 = 40, 100$ and 500. In most cases, the studied polymerization processes were characterized by linear first-order kinetic plots, as well as linear number average molecular weight – monomer conversion dependences, that indicates the ability to carry out polymerization of the synthesized monomers in controlled mode and to obtain polymers with M_n upto 36 000 g/mol and narrow molecular weight distribution ($\mathcal{D} = 1,25-1,50$), using the developed system.

The analysis of the synthesized monomers and polymers structures was carried out using ^1H NMR spectroscopy. The monomer conversion was determined gravimetrically, and the molecular weight characteristics of the polymers were determined using size exclusion chromatography.

On the basis of the synthesized polymers, second-generation organic light emitting diodes were fabricated, that showed better photophysical characteristics than light-emitting diodes created on the basis of commercial analogues.