

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ СТИРОЛЬНОГО ТИПА ПО МЕХАНИЗМУ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Г. К. БЕЛОУСОВ¹⁾, Д. С. ВОРОБЬЕВ¹⁾, А. А. ВАЙТУСЕНОК¹⁾, С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Разработана иницирующая система для RAFT-полимеризации карбазолсодержащих мономеров стирольного типа в широком диапазоне молекулярных масс (3000–36 000 г/моль). Предложенный подход позволил получить карбазолсодержащие полимеры со среднечисловой молекулярной массой до 20 000 г/моль в контролируемом режиме (степень полидисперсности <1,5). Установлены закономерности влияния донорных заместителей в карбазоле, а также расположения карбазольной группы в стироле на активность мономера в процессах радикальной полимеризации. Экспериментальные данные показали хорошую сходимость с теоретическими представлениями и расчетными моделями. Полученные полимеры характеризуются большими значениями энергии высшей занятой молекулярной орбитали (до –5,25 эВ), что делает их перспективными материалами для использования в светодиодной промышленности.

Ключевые слова: радикальная полимеризация; карбазолсодержащие полимеры; RAFT; органические светодиоды.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (задание 2.1.01.03, № гос. регистрации 20210512).

Образец цитирования:

Белосов ГК, Воробьев ДС, Вайтусенок АА, Костюк СВ. Полимеризация карбазолсодержащих мономеров стирольного типа по механизму обратимой передачи цепи. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024; 2:26–35.
EDN: ITLMCI

For citation:

Belousov GK, Varabyou DS, Vaitusionak AA, Kostjuk SV. Polymerisation of carbazole-containing styrene-type monomers via RAFT mechanism. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:26–35. Russian.
EDN: ITLMCI

Авторы:

Георгий Константинович Белосов – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Даниил Сергеевич Воробьев – стажер младшего научного сотрудника лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Алексей Александрович Вайтусенок – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹⁾, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета²⁾.

Authors:

George K. Belousov, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

george.vusau@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-7886-8227>

Daniil S. Varabyou, probationer of junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

vorobyevjack@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0002-4652-4873>

Aliaksei A. Vaitusionak, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

vaitusionak@bsu.by

<https://orcid.org/0009-0004-0337-5438>

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes^a and head of the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry^b.

kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

POLYMERISATION OF CARBAZOLE-CONTAINING STYRENE-TYPE MONOMERS VIA RAFT MECHANISM

G. K. BELOUSOV^a, D. S. VARABYU^a, A. A. VAITUSIONAK^a, S. V. KOSTJUK^{a, b}

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: G. K. Belousov (george.vusau@gmail.com)

Abstract. An initiating system for the RAFT polymerisation of carbazole-containing styrene-type monomers in a wide range of molecular weights (3000–36 000 g/mol) has been developed. The proposed approach allowed to obtain carbazole-containing polymers with number average molecular weight up to 20 000 g/mol in a controlled fashion (degree of polydispersity <1.5). The relationship between the nature of donor substituents in carbazole, as well as the location of the carbazole moiety in the styrene and the activity of the corresponding monomer in radical polymerisation was studied. Experimental data gave good agreement with theoretical concepts and calculation models. The resulting polymers were characterised by high energy values of the highest occupied molecular orbital (up to –5.25 eV), which makes them promising materials for application in the LED industry.

Keywords: radical polymerisation; carbazole-containing polymers; RAFT; organic LEDs.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (assignment 2.1.01.03, state registration No. 20210512).

Введение

На сегодняшний день карбазолсодержащие полимеры представляют большой интерес в разных направлениях науки и техники, что обусловлено рядом их отличительных свойств, таких как высокая (для соединений органической природы) электро- и фотопроводимость, а также интенсивная флуоресценция в ближнем ультрафиолетовом диапазоне [1; 2]. Полимеры, содержащие в своей структуре карбазол (как в виде боковой группы [3–14], так и в составе основной цепи [15–18]), активно используются в качестве фоторефракционных материалов [19; 20], при производстве солнечных батарей [21; 22] и т. д. Однако главной областью применения данных соединений в настоящее время является светодиодная промышленность. Здесь карбазолсодержащие полимеры используются в роли матриц для эмиссионных слоев полимерных светодиодов, выполняя очень важную функцию по уменьшению доли молекул эмиттера в целях предотвращения концентрационного гашения флуоресценции, которое снижает эффективность и яркость светодиодов [23–25].

Наиболее распространенным карбазолсодержащим полимером, применяемым в качестве матрицы высокоэффективных светодиодов с красным и зеленым свечением, является поли(9-винилкарбазол) [26; 27]. Однако данный материал обладает рядом недостатков, в частности низкой энергией триплетного состояния, склонностью к образованию эксимеров, что стимулирует исследователей на поиск новых карбазолсодержащих полимеров для создания высокоэффективных светодиодов (в том числе с синим свечением), а также на разработку каталитических систем для получения таких материалов [28; 29].

В последнее десятилетие интенсивно проводятся исследования по синтезу новых карбазолсодержащих полимеров с хорошей термической и морфологической стабильностью на основе карбазолсодержащих производных стирола [8; 30]. Однако большинство разработанных на данный момент каталитических систем обеспечивают синтез полимеров с неконтролируемой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением, что во многих случаях не позволяет получать материалы с необходимыми фотофизическими и механическими свойствами [7–9].

Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации (RAFT) является относительно простой в использовании и дает возможность контролируемо синтезировать широкий ряд полимеров различного типа [31; 32]. Кроме того, данный метод позволяет избежать загрязнения получаемого высокомолекулярного соединения переходными металлами (в отличие от радикальной полимеризации с переносом атома) [31].

В связи с вышеизложенным целью настоящей статьи является разработка иницирующей системы для проведения радикальной полимеризации карбазолсодержащих мономеров стирольного типа в контролируемом режиме по механизму RAFT, а также интерпретация полученных результатов с помощью квантово-химических расчетов.

Материалы и методы исследования

Аргон очищали с помощью прибора типа ПГ, предназначенного для тонкой очистки инертных газов от различных примесей и содержащего колонки с активированной окисью алюминия марки А-1, никель-хромовым катализатором марки ТХ МБД № 1641 С-54, синтетическими цеолитами марок NaA и NaX.

Реактивы. 2-(Додецилтиокарбонаттиоил)-2-метилпропионовую кислоту (ДМП) синтезировали в соответствии с опубликованной методикой [33]. Циклогексанон квалификации «х. ч.» (АО «Экос-1», Россия) сушили над CaH_2 , а затем перегоняли над свежей порцией CaH_2 при пониженном давлении (2,7 кПа). Для высаживания и переосаждения полимеров использовали растворители (этанол, метанол, хлороформ) квалификации «х. ч.». Синтез карбазолсодержащих мономеров стирольного типа (М1 – М3) осуществляли в соответствии с опубликованными методиками на основе кросс-сочетания по Бухвальду – Хартвику, катализируемого комплексами Pd^0 [30; 34].

RAFT-полимеризация. Полимеризацию карбазолсодержащих мономеров проводили в атмосфере сухого аргона в реакторе Шленка. Все жидкие реактивы вносили в реактор с помощью дозатора в непрерывном токе аргона. В типичном процессе полимеризации к раствору, содержащему 0,3 ммоль мономера и 60,7 мкл циклогексанона, последовательно добавляли 91,1 мкл раствора ДМП в циклогексаноне (0,05 моль/л) и 151,8 мкл раствора азобисизобутиронитрила (АИБН) в циклогексаноне (0,01 моль/л) (концентрация данных растворов варьировалась в зависимости от необходимого соотношения мономера и инициатора ($[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$): 0,05 и 0,01 моль/л соответственно для $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0 = 40, 20, 0$ и 4,0 ммоль/л для $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0 = 100, 4, 0$ и 0,8 ммоль/л для $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0 = 500$). После трех циклов заморозки в жидком азоте – откачки газа – оттаивания с заполнением аргоном полимеризацию запускали, опуская реактор в заранее нагретую до 70 °С масляную баню, оснащенную термостатом. В отведенное время отбирали аликвоты объемом ~75 мкл и высаждали их в избыток этанола. Выпавший в осадок полимер отделяли от раствора с помощью центрифугирования и декантации, после чего сушили его в вакууме (270 Па) при температуре 50 °С. Перед анализом полимеры дважды переосаждали из 1 мл CHCl_3 в 10 мл метанола. Конверсию полимера устанавливали гравиметрически.

Анализ полимеров. Среднечисловую (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (D) синтезированных полимеров определяли методом гелипроникающей хроматографии (ГПХ) на приборе Ultimate-3000 (*Thermo Scientific Dionex*, Германия), который был снабжен предколонкой PLgel Guard (*Agilent Technologies*, США) размером 7,5 × 50 мм с номинальным размером частиц 5 мкм и колонкой PLgel MIXED-C (*Agilent Technologies*) размером 7,5 × 300 мм с номинальным размером частиц 5 мкм, термостатированными при температуре 30 °С, и двумя детекторами – дифференциальным рефрактометром и детектором на основе диодной матрицы. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран со скоростью элюирования 1 мл/мин при температуре 30 °С. Молекулярно-массовые характеристики (M_n и D) полимеров рассчитывали в программе *Chromeleon* (версия 7.0; *Thermo Scientific Dionex*) по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов с $D \leq 1,05$. Спектры ЯМР ^1H полимеров регистрировали из их растворов в CDCl_3 при температуре 25 °С на приборе Bruker AC-500 (Германия) с частотой 500 МГц, калиброванном по тетраметилсилану и остаткам сигнала растворителя.

Циклическую вольтамперометрию проводили с помощью потенциостата – гальваностата $\mu\text{Autolab}$ type III (*Metrohm Autolab*, Нидерланды). В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку, состоящую из стекловидного углеродного рабочего электрода, Ag/Ag^+ сравнительного электрода и платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода. Измерение проводили в сухом 0,1 моль/л растворе $\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ в дихлорметане (соль служит дополнительным электролитом) в атмосфере аргона со скоростью скана 50 мВ/с. Измерения калибровали относительно ферроцениевой окислительно-восстановительной системы (Fc/Fc^+), выступавшей внешним стандартом.

Результаты и их обсуждение

Радикальная полимеризация трех исследуемых карбазолсодержащих мономеров проводилась с использованием ДМП в качестве агента передачи цепи и АИБН в качестве инициатора (рис. 1).

Для доказательства протекания контролируемой радикальной полимеризации мономеров М1 – М3 процесс проводили при разных соотношениях $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ (40, 100 и 500). Как видно из рис. 2, графики кинетических зависимостей первого порядка являются линейными для трех мономеров и проходят через начало координат, что свидетельствует о постоянной концентрации активных центров роста во время всего процесса полимеризации. Константы скорости роста цепи, рассчитанные как тангенс угла наклона соответствующих зависимостей первого порядка, для радикальной полимеризации мономеров М1 – М3 при разных соотношениях $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ приведены в табл. 1.

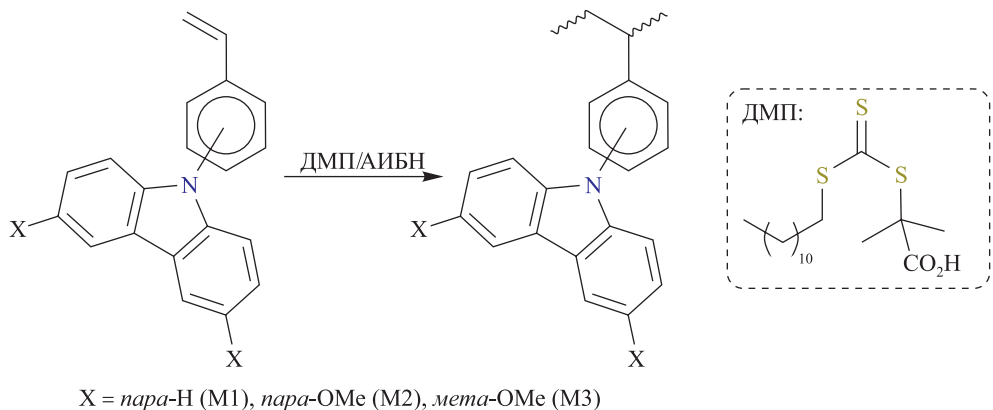


Рис. 1. Схема RAFT-полимеризации карбазолсодержащих мономеров стирольного типа M1 – M3 на иницирующей системе ДМП/АИБН

Fig. 1. The scheme of RAFT polymerisation of carbazole-containing styrene-type monomers M1 – M3 using DMP/AIBN initiating system

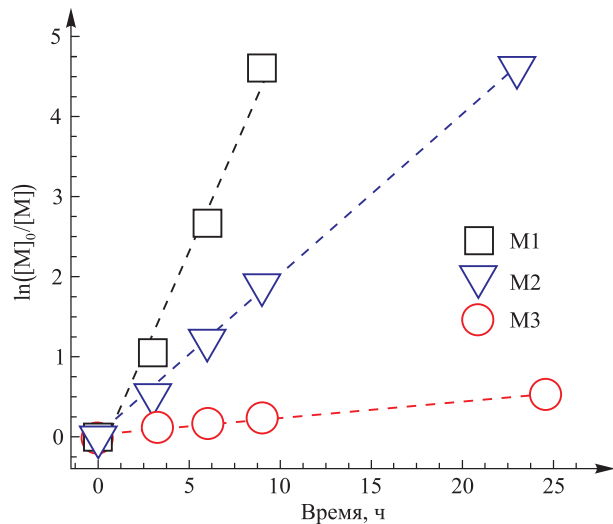


Рис. 2. Графики кинетических зависимостей первого порядка для RAFT-полимеризации мономеров M1 – M3 на иницирующей системе ДМП/АИБН при температуре 70 °С в циклогексаноне при соотношении $[M]_0/[I]_0 = 40$

Fig. 2. Graphs of first-order kinetic dependencies for RAFT polymerisation of monomers M1 – M3 using DMP/AIBN initiating system at a temperature of 70 °C in cyclohexanone at the ratio $[M]_0/[I]_0 = 40$

Таблица 1
Константы скорости роста цепи, k_p , для RAFT-полимеризации мономеров M1 – M3 при различных соотношениях $[M]_0/[I]_0$

Мономер	$k_p, \text{ч}^{-1}$		
	$[M]_0/[I]_0 = 40$	$[M]_0/[I]_0 = 100$	$[M]_0/[I]_0 = 500$
M1	$2,02 \cdot 10^{-1}$	$8,78 \cdot 10^{-2}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$
M2	$5,14 \cdot 10^{-1}$	$1,82 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$
M3	$2,06 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$9,50 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Условия полимеризации: $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; растворитель – циклогексанон; $[ДМП]_0/[АИБН]_0 = 3$; $[M]_0 = 1 \text{ моль/л}$; $[I]_0 = [ДМП]_0 + 2[АИБН]_0$.

Как видно из табл. 1, для каждого мономера скорость полимеризации падает с ростом соотношений $[M]_0/[I]_0$, что связано с уменьшением концентрации активных центров в системе. Для сравнения способности мономеров М1 – М3 к полимеризации в исследованной системе рассмотрим скорости их полимеризации при одинаковых соотношениях $[M]_0/[I]_0$. Так, для всех изученных соотношений $[M]_0/[I]_0$ четко прослеживается, что активность мономеров уменьшается в ряду $M2 > M1 > M3$. Данное наблюдение может быть объяснено с точки зрения термодинамической стабильности радикалов, соответствующих карбазолсодержащим мономерам. Наличие в структуре мономера М2 двух метоксильных групп позволяет делокализовать спиновую плотность в соответствующем радикале лучше, чем для мономера М1, делая такой радикал более стабильным. В случае с мономером М3 3,6-диметоксикарбазольная группа находится в *мета*-положении стирола, отчего стабилизация соответствующего радикала через мезомерный эффект 3,6-диметоксикарбазольной группы делается невозможной. Таким образом, имеем снижение стабильности соответствующих радикалов (рис. 3, P_n и P_m) в ряду $M2 > M1 > M3$, что влияет на скорость их образования на стадии фрагментации из «спящего» макрорадикала в ходе RAFT-полимеризации: в соответствии с принципом Белла – Эванса – Поляни [35; 36] скорость данного процесса увеличивается вместе с термодинамической стабильностью продуктов реакции (в нашем случае радикалов роста (P_n и P_m)). Как известно из литературных источников [37], стадия фрагментации является лимитирующей для всей RAFT-полимеризации, т. е. определяет скорость процесса в целом, что и отражено в данных, полученных в настоящем исследовании.

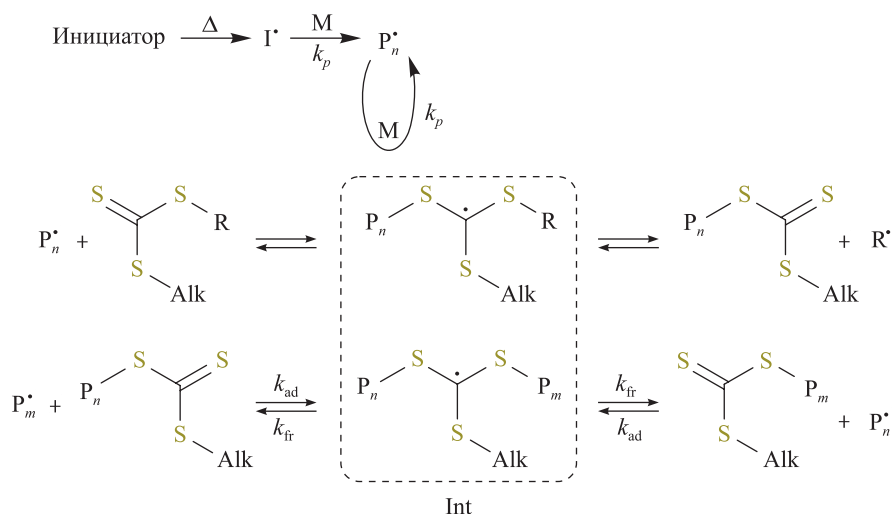


Рис. 3. Механизм RAFT-полимеризации
($I^{\bullet}$ – радикал; М – мономер; $P_n^{\bullet}$, $P_m^{\bullet}$ – растущие полимерные цепи;
Int – интермедиат («спящий» макрорадикал);
Alk – неактивный алкильный фрагмент;
 k_{ad} – константа присоединения; k_{fr} – константа фрагментации)

Fig. 3. RAFT polymerisation mechanism
($I^{\bullet}$ – radical; М – monomer; $P_n^{\bullet}$, $P_m^{\bullet}$ – growing polymer chains;
Int – intermediate (dormant macroradical);
Alk – inactive alkyl group;
 k_{ad} – addition constant; k_{fr} – fragmentation constant)

Для обоснования вышеизложенного утверждения была проведена серия квантово-химических расчетов. Так, с использованием уровня теории 6-31G(d,p)/uB3LYP смоделированы концевые фрагменты растущих цепей для каждого из полимеров (П1 – П3) в целях анализа делокализации спиновой плотности на концевых мономерных звеньях (рис. 4). Полученные в результате расчета данные подтвердили наше предположение: спиновая плотность на центре роста увеличивается в ряду $П2 < П1 < П3$, что свидетельствует об ухудшении делокализации радикала в этом ряду и, как следствие, уменьшении стабильности макрорадикалов, это и приводит к замедлению полимеризации.

Помимо термодинамического фактора, сильное снижение скорости полимеризации при переходе к мономеру М3 может быть объяснено кинетическим фактором: наличие такого объемного заместителя, как диметоксикарбазол, в *мета*-положении стирола значительно затрудняет доступ к центру роста, что и обуславливает меньшую активность мономера М3 в процессе гомополимеризации.

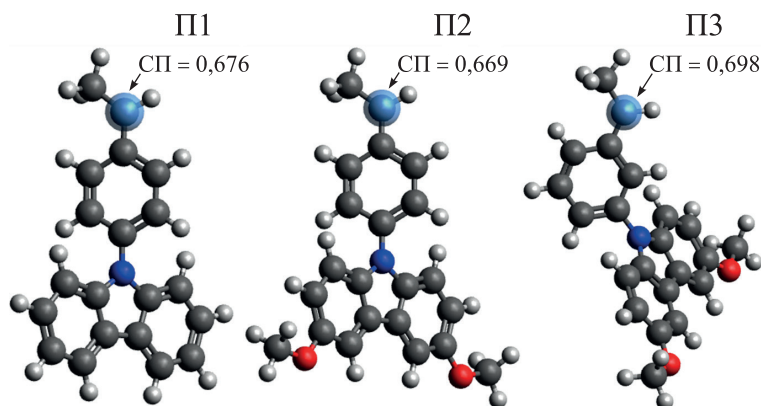


Рис. 4. Структуры концевых звеньев растущих цепей полимеров П1 – П3, оптимизированных с использованием уровня теории 6-31G(d,p)/uB3LYP (СП – спиновая плотность (NBO) на центре роста)

Fig. 4. Structures of growing polymer chain (П1 – П3) ending units, optimised by 6-31G(d,p)/uB3LYP theory level (СП – spin density (NBO) on growth centre)

Далее были изучены молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Во всех опытах M_n (ГПХ) изменялась симбатно теоретической M_n : росла с увеличением конверсии мономера и с увеличением соотношения $[M]_0/[I]_0$. Значение M_n (ГПХ) полимеров П1 – П3 растет прямо пропорционально конверсии мономеров в опытах с соотношением $[M]_0/[I]_0 = 40$, что свидетельствует об отсутствии процессов передачи цепи в данных экспериментах (табл. 2, рис. 5). Наблюдаемое отклонение значений M_n (ГПХ) от теоретической прямой, рассчитанной из предположения, что эффективность инициирования равна 100 %, связано с разницей в гидродинамических объемах исследуемых полимеров и полистирола, который использовался в качестве стандартов для ГПХ [30]. Полученные полимеры (M_n (ГПХ) ≤ 8000 г/моль) обладали низкой полидисперсностью ($\bar{D} < 1,4$), что свидетельствует о протекании контролируемой радикальной полимеризации мономеров М1 – М3 на данной иницирующей системе. Однако увеличение соотношения $[M]_0/[I]_0$ приводит к снижению степени контроля. Так, при $[M]_0/[I]_0 = 100$ для мономеров М1 и М2, содержащих карбазольный заместитель в *пара*-положении, линейность зависимости M_n (ГПХ) – конверсия мономера сохраняется ($\bar{D} < 1,5$, M_n (ГПХ) $\leq 20\,000$ г/моль), тогда как для мономера М3 наблюдается загибающаяся зависимость, а также увеличение полидисперсности ($\bar{D} = 1,9$ через 48 ч), указывающие на протекание процессов передачи цепи. Переход к $[M]_0/[I]_0 = 500$ приводит к отклонению от линейности зависимости M_n (ГПХ) – конверсия мономера уже для всех мономеров (М1 – М3), в то время как полидисперсность синтезируемых полимеров (M_n (ГПХ) $\leq 36\,000$ г/моль) принимает значения от 1,6 до 2,3.

Таблица 2

**Молекулярно-массовые характеристики
RAFT-полимеризации мономеров М1 – М3**

Table 2

**Molecular weight characteristics
of RAFT polymerisation of monomers M1 – M3**

Мономер	$[M]_0/[I]_0 = 40$		$[M]_0/[I]_0 = 100$		$[M]_0/[I]_0 = 500$	
	<i>L</i>	$\bar{D}$	<i>L</i>	$\bar{D}$	<i>L</i>	$\bar{D}$
М1	+	<1,3	+	<1,5	–	≤1,9
М2	+	≤1,3	+	<1,5	–	≤2,2
М3	+	<1,4	–	≤1,9	–	≤2,3

Примечания: 1. Условия полимеризации: $T = 70$ °С; растворитель – циклогексанон; $[DMPI]_0/[AIBN]_0 = 3$; $[M]_0 = 1$ моль/л; $[I]_0 = [DMPI]_0 + 2[AIBN]_0$. 2. Символ *L* – линейность зависимости M_n (ГПХ) – конверсия мономера; знак «плюс» обозначает наличие линейности в данном процессе полимеризации, знак «минус» – ее отсутствие.

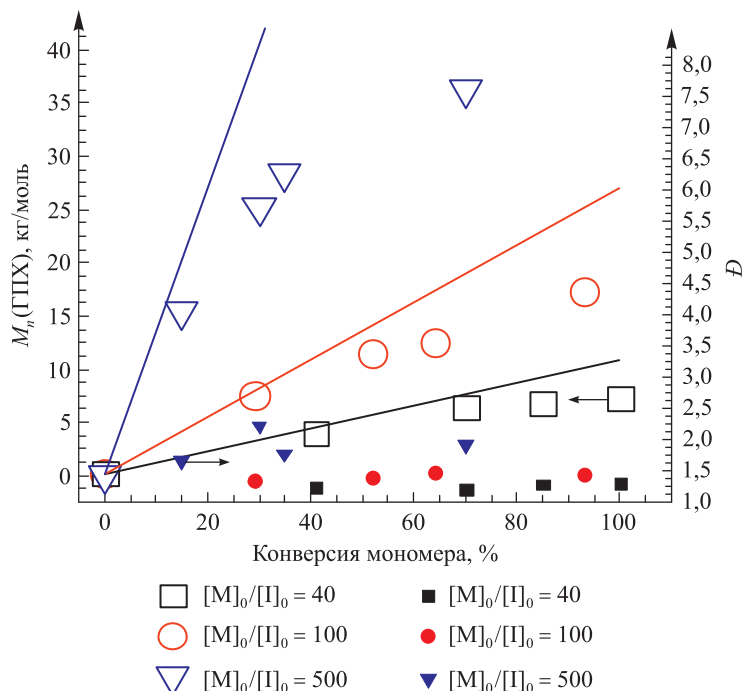


Рис. 5. Графики зависимости M_n (ГПХ) и D от конверсии мономера для RAFT-полимеризации мономера M1 на иницирующей системе ДМП/АИБН при температуре 70 °С в циклогексаноне при различных соотношениях $[M]_0/[I]_0$.

Условия полимеризации: $[M]_0 = 1$ моль/л; $[ДМП]_0/[АИБН]_0 = 3$; $[I]_0 = [ДМП]_0 + 2[АИБН]_0$. Прямые линии соответствуют теоретической M_n .

Fig. 5. Graphs of M_n (SEC) and D on monomer conversion dependencies for RAFT polymerisation of monomer M1 using DMP/AIBN initiating system at a temperature of 70 °C in cyclohexanone at different $[M]_0/[I]_0$ ratios.

Polymerisation conditions: $[M]_0 = 1$ mol/L; $[DMP]_0/[AIBN]_0 = 3$; $[I]_0 = [DMP]_0 + 2[AIBN]_0$. The straight lines correspond to the theoretical M_n .

Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что степень контроля над молекулярно-массовым распределением в изучаемых процессах (см. табл. 2) увеличивается вместе со стабильностью соответствующих макрорадикалов (см. рис. 4) в связи с уменьшением активности данных частиц в побочных процессах (в том числе реакциях необратимого обрыва и передачи цепи). Кроме того, отчетливо прослеживается тенденция к снижению степени контроля при росте соотношения $[M]_0/[I]_0$. Данное наблюдение может быть объяснено стерическими препятствиями, возникающими с увеличением количества звеньев в полимерной цепи и затрудняющими доступ молекул мономера к центру роста, что приводит к увеличению вероятности протекания побочных процессов по макрорадикалу.

Далее структуры синтезированных полимеров П1 – П3 были исследованы методом спектроскопии ЯМР 1H (рис. 6). Спектры этих трех полимеров демонстрировали сигналы, соответствующие карбазольным группам, в диапазоне 6,0–8,2 м. д. Среди них сигналы для полимеров П2 и П3 (h' , i' , k' , h'' , i'' , k'') сдвинуты в сильное поле на ~0,5 м. д. относительно аналогичных сигналов для полимера П1 (h , i , j , k), что связано с донорным эффектом метоксильных групп, присутствующих в структурах полимеров П2 и П3. Сигналы протонов метоксильных групп для этих полимеров (j' , j'') находятся в интервале 3,5–3,9 м. д. Сигналы при 2,0–2,5 м. д. (e , e' , e'') и 1,5–2,0 м. д. (f , f' , f'') соответствуют метиновым и метиленовым протонам основной цепи. Для всех трех исследуемых полимеров сигналы метильных групп остатков инициатора (g , g' , g'') и агента передачи цепи (a , a' , a'') наблюдались при 0,8–0,9 м. д. Метиленовые протоны додецильной группы давали сигналы при 1,1–1,3 м. д. (b , b' , b''), а также 3,29 м. д. (d), в то время как сигналы c , c' , c'' , d' , d'' не могли быть обнаружены из-за того, что они перекрываются с сигналами протонов основной цепи или метоксильных групп.

Полученные полимеры также были проанализированы с помощью циклической вольтамперометрии в дихлорметане. В результате рассчитаны значения их энергии высшей занятой молекулярной орбитали: –5,53 эВ для полимера П1, –5,25 эВ для полимеров П2 и П3, что превышает (в особенности у полимеров П2 и П3) значение данного параметра у коммерческого поли(9-винилкарбазола) (–5,8 эВ) [27]. Данный факт делает полученные полимеры перспективными материалами для создания высокоэффективных органических светодиодов, так как приближает энергию слоя, изготавливаемого из такого материала, к энергии наиболее часто используемых слоев, проводящих дырки (–5,1 эВ) [38].

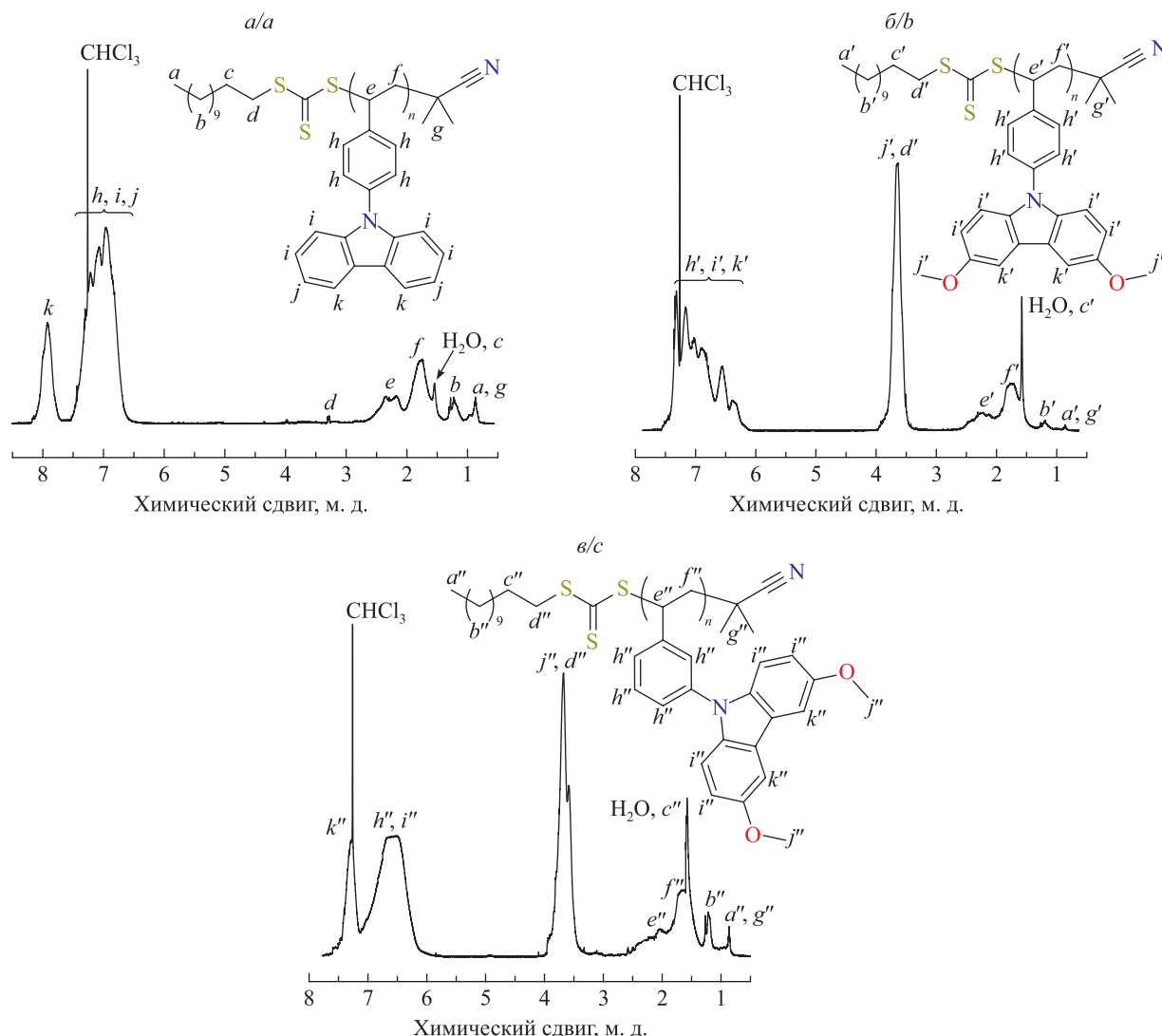


Рис. 6. Спектры ЯМР ^1H полимера П1 с $M_n(\text{ГПХ}) = 7200$ г/моль (а), полимера П2 с $M_n(\text{ГПХ}) = 8000$ г/моль (б), полимера П3 с $M_n(\text{ГПХ}) = 7200$ г/моль (в)
Fig. 6. NMR ^1H spectra of polymer П1 with $M_n(\text{SEC}) = 7200$ g/mol (a), polymer П2 with $M_n(\text{SEC}) = 8000$ g/mol (b), polymer П3 with $M_n(\text{SEC}) = 7200$ g/mol (c)

Заключение

Таким образом, был предложен метод контролируемой радикальной полимеризации карбазольных мономеров стирольного типа по механизму обратимой передачи цепи. Данный подход позволил получить серию карбазолсодержащих полимеров с $M_n(\text{ГПХ})$ 3000–20 000 г/моль в контролируемом режиме ($D < 1,5$), а также полимеры с $M_n(\text{ГПХ})$ до 36 000 г/моль с более широким молекулярно-массовым распределением ($D < 2,0$). Установлено, что структура исследуемых мономеров (а именно способность их функциональных групп стабилизировать спиновую плотность в соответствующих макрорадикалах) напрямую определяет скорость полимеризации и степень контроля над молекулярно-массовым распределением в процессах RAFT-полимеризации на иницирующей системе ДМП/АИБН. Полученные полимеры характеризуются большими значениями энергии высшей занятой молекулярной орбитали (до $-5,25$ эВ), что делает их перспективными материалами для создания матриц в эмиссионных слоях высокоэффективных органических светодиодов.

Библиографические ссылки / References

1. Grazulevicius JV, Strohriegel P, Pielichowski J, Pielichowski K. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2003;28(9):1297–1353. DOI: 10.1016/S0079-6700(03)00036-4.
2. Hoegl H. On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants. *The Journal of Physical Chemistry*. 1965; 69(3):755–766. DOI: 10.1021/j100887a008.

3. Hua J, Chen D, Jing X, Xu L, Yu Y, Zhang Y. Preparation and photoconducting property of $C_{60}Cl_n$ -bonded poly(N-vinylcarbazole) with $C_{60}Cl_n/CuCl/Bpy$ catalyst system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;87(4):606–609. DOI: 10.1002/app.11320.
4. Mori H, Ookuma H, Nakano S, Endo T. Xanthate-mediated controlled radical polymerization of N-vinylcarbazole. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2006;207(12):1005–1017. DOI: 10.1002/macp.200600070.
5. Yan Y, Zhang W, Qiu Y, Zhang Z, Zhu J, Cheng Z, et al. Universal xanthate-mediated controlled free radical polymerizations of the «less activated» vinyl monomers. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2010;48(22):5206–5214. DOI: 10.1002/pola.24320.
6. Haridharan N, Dhamodharan R. Controlled polymerization of carbazole-based vinyl and methacrylate monomers at ambient temperature: a comparative study through ATRP, SET, and SET-RAFT polymerizations. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2011;49(4):1021–1032. DOI: 10.1002/pola.24518.
7. Lessard B, Ling EJJ, Morin MST, Marić M. Nitroxide-mediated radical copolymerization of methyl methacrylate controlled with a minimal amount of 9-(4-vinylbenzyl)-9H-carbazole. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2011;49(4):1033–1045. DOI: 10.1002/pola.24522.
8. Mao T, Gou Y, Wang J, Wang H. Synthesis and properties of well-defined carbazole-containing fluorescent star polymers of different arms. *e-Polymers*. 2017;17(1):15–22. DOI: 10.1515/epoly-2016-0076.
9. Lessard BH, Marić M. Water-soluble/dispersible carbazole-containing random and block copolymers by nitroxide-mediated radical polymerisation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2013;91(4):618–629. DOI: 10.1002/cjce.21676.
10. Lessard BH, Guillaenuef Y, Mathew M, Liang K, Clement J-L, Gimes D, et al. Understanding the controlled polymerization of methyl methacrylate with low concentrations of 9-(4-vinylbenzyl)-9H-carbazole comonomer by nitroxide-mediated polymerization: the pivotal role of reactivity ratios. *Macromolecules*. 2013;46(3):805–813. DOI: 10.1021/ma3023525.
11. Neugebauer D, Charasim D, Swinarew A, Stolarzewicz A, Krompiec M, Janeczko H, et al. Polymethacrylates with anthryl and carbazolyl groups prepared by atom transfer radical polymerization. *Polymer Journal*. 2011;43(5):448–454. DOI: 10.1038/pj.2011.10.
12. Turner SR, Pai DM. Synthesis and electronic transport properties of polymers and copolymers of β -N-carbazolyethyl vinyl ether. *Macromolecules*. 1979;12(1):1–4. DOI: 10.1021/ma60067a001.
13. Stanislovaityte E, Simokaitiene J, Raisys S, Al-Attar H, Grazulevicius JV, Monkman AP, et al. Carbazole based polymers as hosts for blue iridium emitters: synthesis, photophysics and high efficiency PLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013;1(48):8209–8221. DOI: 10.1039/C3TC31441C.
14. Stroehriegel P. Polymers with pendant carbazole groups. 1. Synthesis and characterization of some novel polysiloxanes. *Die Makromolekulare Chemie. Rapid Communications*. 1986;7(12):771–775. DOI: 10.1002/marc.1986.030071204.
15. Geissler U, Hallensleben ML, Rienecker A, Rohde N. Polyarylenes on the basis of alkylpyrrole and alkylcarbazole derivatives and their oligomeric model systems. *Polymers for Advanced Technologies*. 1997;8(2):87–92. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1581(199702)8:2<87::AID-PAT614>3.0.CO;2-K.
16. Zhang Z-B, Fujiki M, Tang H-Z, Motonaga M, Torimitsu K. The first high molecular weight poly(N-alkyl-3,6-carbazole)s. *Macromolecules*. 2002;35(6):1988–1990. DOI: 10.1021/ma011911b.
17. Morin J-F, Boudreault P-L, Leclerc M. Blue-light-emitting conjugated polymers derived from 2,7-carbazoles. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002;23(17):1032–1036. DOI: 10.1002/marc.200290000.
18. Morin J-F, Leclerc M. 2,7-Carbazole-based conjugated polymers for blue, green, and red light emission. *Macromolecules*. 2002;35(22):8413–8417. DOI: 10.1021/ma020880x.
19. West DP, Rahn MD, Im C, Bäessler H. Hole transport through chromophores in a photorefractive polymer composite based on poly(N-vinylcarbazole). *Chemical Physics Letters*. 2000;326(5–6):407–412. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00849-6.
20. Lynn B, Blanche P-A, Peyghambarian N. Photorefractive polymers for holography. *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics*. 2013;52(3):193–231. DOI: 10.1002/polb.23412.
21. Li J, Grimsdale AC. Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(7):2399–2410. DOI: 10.1039/B915995A.
22. Morin J-F, Leclerc M, Adès D, Siove A. Polycarbazoles: 25 years of progress. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005;26(10):761–778. DOI: 10.1002/marc.200500096.
23. Bhuvana KP, Bensingh RJ, Kader MA, Nayak SK. Polymer light emitting diodes: materials, technology and device. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2018;57(17):1784–1800. DOI: 10.1080/03602559.2017.1422269.
24. Grimsdale AC, Chan KL, Martin RE, Jokisz PG, Holmes AB. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chemical Reviews*. 2009;109(3):897–1091. DOI: 10.1021/cr000013v.
25. Dumur F. Carbazole-based polymers as hosts for solution-processed organic light-emitting diodes: simplicity, efficacy. *Organic Electronics*. 2015;25:345–361. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.07.007.
26. Tavasli M, Moore TN, Zheng Y, Bryce MR, Fox MA, Griffiths GC, et al. Colour tuning from green to red by substituent effects in phosphorescent *tris*-cyclometalated iridium(III) complexes of carbazole-based ligands: synthetic, photophysical, computational and high efficiency OLED studies. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(13):6419–6428. DOI: 10.1039/C2JM15049B.
27. Al-Attar HA, Griffiths GC, Moore TN, Tavasli M, Fox MA, Bryce MR, et al. Highly efficient, solution-processed, single-layer, electrophosphorescent diodes and the effect of molecular dipole moment. *Advanced Functional Materials*. 2011;21(12):2376–2382. DOI: 10.1002/adfm.201100324.
28. Luszczynska B, Dobruchowska E, Glowacki I, Ulanski J, Jaiser F, Yang X, et al. Poly(N-vinylcarbazole) doped with a pyrazoloquinoline dye: a deep blue light-emitting composite for light-emitting diode applications. *Journal of Applied Physics*. 2006;99(2):024505. DOI: 10.1063/1.2162268.
29. Yang XH, Jaiser F, Klinger S, Neher D. Blue polymer electrophosphorescent devices with different electron-transporting oxadiazoles. *Applied Physics Letters*. 2006;88(2):021107. DOI: 10.1063/1.2162693.
30. Vaitusionak AA, Vasilenko IV, Sych G, Kashina AV, Simokaitiene J, Grazulevicius JV, et al. Atom-transfer radical homo- and copolymerization of carbazole-substituted styrene and perfluorostyrene. *European Polymer Journal*. 2020;134:109843. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109843.
31. Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Living radical polymerization by the RAFT process – a third update. *Australian Journal of Chemistry*. 2012;65(8):985–1076. DOI: 10.1071/CH12295.

32. Hou Y, Jiang J, Li K, Zhang Y, Liu J. Grafting amphiphilic brushes onto halloysite nanotubes via a living RAFT polymerization and their Pickering emulsification behavior. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014;118(7):1962–1967. DOI: 10.1021/jp411610a.
33. Lai JT, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents. *Macromolecules*. 2002;35(18):6754–6756. DOI: 10.1021/ma020362m.
34. Belousov GK, Vaitusionak AA, Vasilenko IV, Ghasemi M, Andruleviciene V, Ivanchanka A, et al. Through-space charge-transfer thermally activated delayed fluorescence alternating donor – acceptor copolymers for nondoped solution-processable OLEDs. *Macromolecules*. 2023;56(7):2686–2699. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c02582.
35. Bell RP. The theory of reactions involving proton transfers. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1936;154(882):414–429. DOI: 10.1098/rspa.1936.0060.
36. Evans MG, Polanyi M. Further considerations on the thermodynamics of chemical equilibria and reaction rates. *Transactions of the Faraday Society*. 1936;32:1333–1360. DOI: 10.1039/TF9363201333.
37. Keddie DJ. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chemical Society Reviews*. 2014;43(2):496–505. DOI: 10.1039/c3cs60290g.
38. Ding J, Zhang B, Lü J, Xie Z, Wang L, Jing X, et al. Solution-processable carbazole-based conjugated dendritic hosts for power-efficient blue-electrophosphorescent devices. *Advanced Materials*. 2009;21(48):4983–4986. DOI: 10.1002/adma.200902328.

Получена 16.05.2024 / принята 04.06.2024.
Received 16.05.2024 / accepted 04.06.2024.