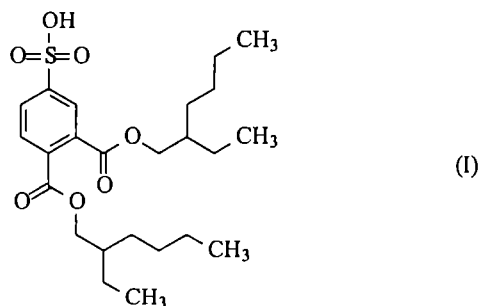


cesu proton zostaje przeniesiony od atomu azotu do atomu tlenu, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia obojętnej karbinoloaminy. Dalej katalizator kwasowy protonuje hydroksylowy atom tlenu, a wolna para elektronowa atomu azotu powoduje wydzielenie cząsteczki wody i powstanie jonu iminowego. Na ostatnim etapie syntezy ketanili następuje utrata protonu (H^+) związanego z atomem azotu i wreszcie tworzy się produkt końcowy o budowie obojętnej iminy [2].

Współczesne badania nad polimerami obejmują zjawiska samoorganizacji makrocząstek poprzez wprowadzenie odpowiednich ugrupowań zdolnych do wzajemnego oddziaływania. Tego typu oddziaływania między łańcuchem polimerowym a takimi ugrupowaniami o charakterze czynnika protonującego bądź kompleksującego mają w swej istocie zapisaną stereoelektronową informację, implikującą ich samoorganizację, czyli pewnego rodzaju uporządkowanie poprzez specyficznie ukierunkowane oddziaływania typu donor-akceptor.

Celem niniejszej pracy było wykorzystanie zasady samoorganizacji do modyfikacji niektórych właściwości poliketanili (przede wszystkim fotoluminescencyjnych) poprzez oddziaływania kwasowo-zasadowe pomiędzy



łańcuchem polimeru a czynnikiem protonującym zawierającym kwasowy atom wodoru. Czynnikiem tym był ester 1,2-(di-2-etyloheksyloxy) kwasu 4-sulfoftalowego (DEHEPSA) [3] o wzorze (I).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Jako diaminy zastosowano 3,3',5,5'-tetrametylobenzydynę (firmy Aldrich, używana bez dodatkowego oczyszczania) oraz 4,4'-diaminobifenyl (firmy Fluka, przed użyciem krystalizowany z gorącej wody w obecności węgla aktywnego).

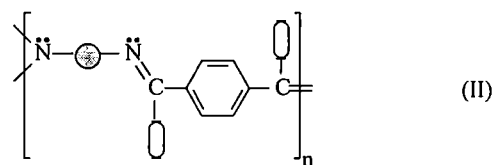
Diketony (*p*-dibenzoilobenzen, *p*-dibenzoilotoluen i *p*-dibenzoiloksylen) otrzymywano metodą acylowania w reakcji Friedla-Craftsa. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną wlewano 200 ml świeżo destylowanego benzenu, toluenu bądź ksylenu, dodawano 20,3 g (0,10 mola) chlorku tereftaloilu i, mieszając, stopniowo wprowadzano 28,4 g (0,213 mola) $AlCl_3$. Reakcja przebiegała w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w

ciągu 12 h. Następnie roztwór poreakcyjny powoli, mieszając, wlewano do 100 ml 10-proc. wodnego roztworu HCl , przemywano go trzema porcjami wody (po 500 ml), po czym fazę organiczną odwadniano nad bezwodnym $MgSO_4$. Po odparowaniu rozpuszczalnika produkty rekrytalizowano z mieszaniny aceton:heksan = 1:2 i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 50 °C.

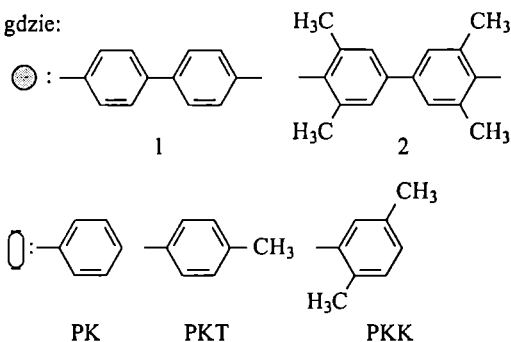
Jako rozpuszczalników w metodach charakteryzowania poliketanili używano *N,N*-dimetyloacetamidu (DMA, firmy Aldrich, stosowany bez oczyszczania) oraz *m*-krezolu (MC, firmy POCh, przed użyciem destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem).

Synteza poliketanili

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i nasadkę Dean-Starka wprowadzano równomolowe



gdzie:



ilości substratów (diamina, diketon). Reakcję prowadzono w ciągu 48 h w fazie stopionej, w temp. 180 °C, w atmosferze azotu. Otrzymane polimery o wzorze (II), w którym wartość wskaźnika *n* mieści się w przedziale 5—14, ekstrahowano metanolem i suszono w temp. 50 °C przez 12 h.

Charakterystyka poliketanili

Badania spektroskopowe obejmowały rejestrację widm ^{13}C NMR (spektrometr „Varian Inova 300”, USA, rozpuszczalnik $CDCl_3$, temperatura pokojowa, wzorzec TMS), FT-IR (spektrometr „FT-IR4 FTS-40A” firmy BioRad, próbki w postaci pastylek z KBr) i UV-VIS (spektrometr „Hewlett Packard 8452A”, próbki w postaci roztworu w dimetyloacetamidzie lub *m*-krezolu) oraz ocenę właściwości luminescencyjnych (spektrometr „Fluorolog 3.12 Spex”, USA, lampa ksenonowa 450 W, rozpuszczalniki jak w pomiarach UV-VIS, stężenie 10^{-4} mol/l, wzbudzenie 400 nm).

W analizie elementarnej stosowano analizator „240C” firmy Perkin-Elmer.

Odporność cieplną określano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) w atmosferze azotu przy użyciu derywatografu Paulik-Erdey firmy MOM Budapeszt, z szybkością ogrzewania 10 °C/min.

Temperaturę zeszklenia (T_g) oznaczano metodą DSC za pomocą aparatu „DSC 2010” firmy TA Instrument w atmosferze azotu, stosując szybkość ogrzewania 20 °C/min.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Budowa chemiczna

W niniejszej publikacji opisujemy badania dotyczące polimerów, których budowę chemiczną przedstawia wzór ogólny (II). Poniżej podajemy wyniki badania metodami analizy elementarnej oraz spektroskopowymi konkretnych produktów odpowiadających temu wzorowi, który stanowi podstawę tworzenia symboli poszczególnych, różniących się budową chemiczną próbek, np. PKT1, PK2, PKK1 itd.

PK1 Analiza elementarna: obl./ozn. (%): C 88,48/87,68; H 5,07/5,22; N 6,45/6,11.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3055, 3024, 1658, **1610 (C=N)**, 1595, 1558, 1484, 1444, 1402, 1306, 1286, 1221, 1176, 1148, 1110, 1073, 1001, 956, 910, 857, 829, 772, 747, 728, 700.

^{13}C NMR (ppm): 130,85; 128,34; 128,24; 137,80; **167,46; 167,81 (C=N)**; 139,10; 139,18; 139,42; 129,36; 149,94; 149,78; 121,54; 126,70; 135,74; 135,68 (mieszanina izomerów *cis-trans*).

UV-VIS (DMA/MC, nm): nierozp./290, 390.

PL (fotoluminescencja) (DMA/MC, nm): nierozp./521.

PK2 Analiza elementarna: obl./ozn. (%): C 88,24/87,46; H 6,16/6,14, N 5,7/6,0.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3474, 3255, 3024, 2911, 2856, 1661, **1622 (C=N)**, 1564, 1467, 1445, 1400, 1375, 1313, 1274, 1202, 1161, 1089, 1020, 1000, 937, 923, 860, 774, 749, 698, 668.

^{13}C NMR (ppm): 130,02; 128,24; 128,22; 136,42; 137,01; 135,85; **166,70; 166,68 (C=N)**; 139,08; 129,16; 147,81; 122,78; 125,93; 129,72; 17,76; 18,66 (mieszanina izomerów *cis-trans*).

UV-VIS (DMA/MC, nm): 290, 370/310, 380.

PL (fotoluminescencja) (DMA/MC, nm): 516/519.

PKT1 Analiza elementarna: obl./ozn. (%): C 88,31/87,16; H 5,63/5,65; N 6,06/5,95.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3414, 3328, 3222, 3025, 2917, 2857, 2600, 2579, 1655, **1602 (C=N)**, 1598, 1566, 1494, 1403, 1312, 1292, 1276, 1220, 1180, 1147, 1134, 1111, 1010, 1002, 957, 927, 852, 828, 816, 728, 699, 667, 525, 498, 460.

^{13}C NMR (ppm): 141,91; 141,25; 130,21; 129,55; 129,01; 128,74; 136,74; 136,40; **167,52 (C=N)**; 139,83, 139,46; 138,71; 129,38; 129,28; 129,15; 149,98; 121,46; 126,68; 135,43; 21,67; 21,46 (mieszanina izomerów *cis-trans*).

UV-VIS (DMA/MC, nm): 285, 374/270, 420.

PL (fotoluminescencja) (DMA/MC, nm): 487/522.

PKT2 Analiza elementarna: obl./ozn. (%): C 88,03/86,80; H 6,56/6,29; N 5,41/5,92.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3262, 3025, 2916, 2858, 1658, **1621 (C=N)**, 1605, 1565, 1493, 1466, 1403, 1376, 1310, 1290, 1274, 1208, 1182, 1149, 1112, 1088, 1019, 953, 927, 860, 824, 797, 729, 690, 668, 631, 475.

^{13}C NMR (ppm): 140,98; 141,22; 141,56; 129,54; 129,41; 129,04; 128,99; 128,85; 136,81; 136,38; 135,50; 135,25; **166,75, 166,31 (C=N)**, 139,50; 139,33; 129,21; 129,15; 147,75; 147,42; 121,94; 125,88; 126,42; 130,34; 130,20; 21,66, 21,43; 21,35; 18,67; 17,76 (mieszanina izomerów *cis-trans*).

UV-VIS (DMA/MC, nm): 290, 380/310, 400.

PL (fotoluminescencja) (DMA/MC, nm): 516/519.

PKK1 Analiza elementarna: obl./ozn. (%): C 88,16/87,47; H 6,11/6,12; N 5,71/5,34.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3373, 3027, 2920, 2863, 1663, **1608 (C=N)**, 1597, 1560, 1524, 1484, 1452, 1404, 1380, 1305, 1296, 1266, 1198, 1173, 1149, 1109, 1039, 1015, 1002, 961, 951, 891, 868, 815, 789, 758, 689, 676, 602, 545, 462.

^{13}C NMR (ppm): 131,14; 131,09, 130,92; 128,56; 133,92; 133,63; 139,08; 138,25; **167,85; 167,58; 167,44 (C=N)**; 141,17; 141,10; 129,93; 129,55; 129,34; 129,03; 134,95; 134,78; 149,59; 149,50; 149,30; 149,20; 121,48; 121,30; 126,42; 126,03; 136,38; 136,24; 135,98; 136,13; 20,92; 20,82; 19,62; 19,53 (mieszanina izomerów *cis-trans*).

UV-VIS (DMA/MC, nm): 291, 382/300, 390.

PL (fotoluminescencja) (DMA/MC, nm): 492/525.

PKK2 Analiza elementarna: obl./ozn. (%): C 87,91/86,77; H 6,95/6,41; N 5,13/5,70.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3469, 3387, 3256, 3019, 2965, 2913, 2855, 1663, **1623 (C=N)**, 1564, 1470, 1444, 1377, 1264, 1202, 1091, 1015, 951, 861, 815, 751.

^{13}C NMR (ppm): 131,13; 128,08; 133,96; 137,78; 138,12; 138,25; 138,38; **166,12 (C=N)**; 141,25; 141,48; 141,65; 141,94; 129,97; 129,27; 134,95; 146,07; 146,54; 149,68; 149,84; 122,09; 121,96; 126,78; 126,26; 131,53; 20,86; 19,65; 18,75; 17,80; 17,31 (mieszanina izomerów *cis-trans*).

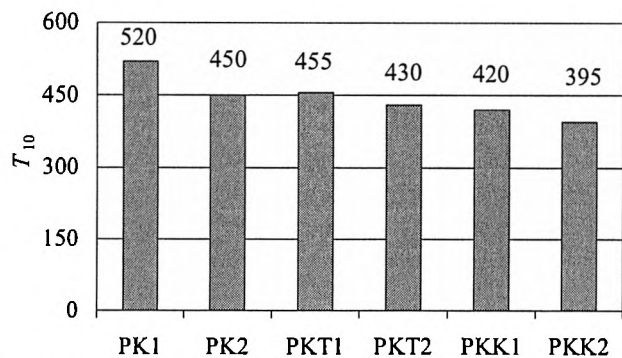
UV-VIS (DMA/MC, nm): 270 (ugięcie)/320, 380.

PL (fotoluminescencja) (DMA/MC, nm): 543/561.

Przedstawione wyniki potwierdzają opisaną wzorem (II) budowę chemiczną badanych przez nas poliketanili.

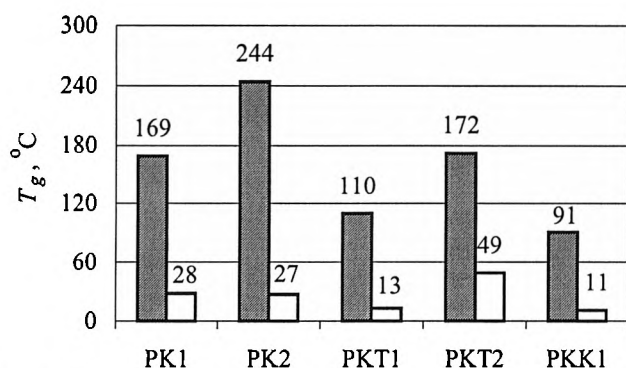
Niektóre właściwości użytkowe

Projektowanie polimerów o określonych właściwościach optycznych, a w szczególności luminescencyjnych, jest przedmiotem intensywnych badań przede wszystkim pod względem możliwości zastosowań w diodach emisyjnych (OLEDs). Poszukuje się nowych polimerów fotoluminescencyjnych charakteryzujących się jednocześnie dobrymi właściwościami przetwórczymi i dobrą odpornością cieplną. Wymagania te spełniają nowe otrzymane przez nas poliketanile; świadczą o tym przedstawione na rys. 1 wyniki badania ich metodą



Rys. 1. Określona metodą TGA w atmosferze azotu temperatura 10-proc. ubytku masy (T_{10}) próbek ketanili; symbole próbek wg wzoru (II)

Fig. 1. Temperature of 10 % weight loss (T_{10}) of polyketanils' samples, determined by TGA in nitrogen atmosphere. Symbols of samples according to formula (II)



Rys. 2. Oznaczane metodą DSC wartości temperatury zeszklenia (T_g) próbek ketanili przed (■) i po (□) ich protonowaniu za pomocą DEHEPSA; symbole próbek wg wzoru (II)

Fig. 2. T_g values of polyketanils' samples before (■) and after their protonation (□) with DEHEPSA, determined by DSC. Symbols of samples according to formula (II)

TGA, mieszczące się w przedziale temperatury 395—520 °C.

Wyznaczyliśmy też wartości temperatury zeszklenia (T_g) poliketanili. Na wartość tę wywiera wpływ wiele czynników, m.in. obecność grup zwiększających energię rotacji cząsteczki wokół wiązań w łańcuchu głównym, możliwość tworzenia się wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru bądź też wprowadzenie plastyfikatorów.

Rysunek 2 przedstawia porównanie wpływu budowy łańcucha poliketanilowego i omawianego w dalszym tekście działania czynnika protonującego na temperaturę zeszklenia. Najwyższą wartością T_g charakteryzuje się próbka PK2 z podstawnikami metylowymi, pochodzącymi od zastosowanej w reakcji syntezy tego poliketanilu diaminy — 3,3'-5,5'-tetrametylobenzydiny; jest to spowodowane usztywnieniem łańcucha wynikającym z utrudnionej rotacji. Analizując natomiast wpływ budowy wyjściowego diketonu na temperaturę zeszkle-

nia ustaliliśmy, że polimery otrzymane z niepodstawionego *p*-dibenzoilobenzenu (PK1, PK2) mają wyższe wartości T_g niż polimery zawierające grupy metylowe w bocznych pierścieniach fenyłowych pochodzących z diketonu (PKT1, PKT2, PKK1). W tym przypadku obecność podstawników metylowych z *p*-dibenzoilotoluenu lub *p*-dibenzoiloksylenu nie utrudnia rotacji łańcucha polimerowego, wpływając korzystnie na przetwórstwo poliketanili. Temperatura zeszklenia obniża się wraz ze wzrostem liczby grup metylowych w pierścieniach bocznych.

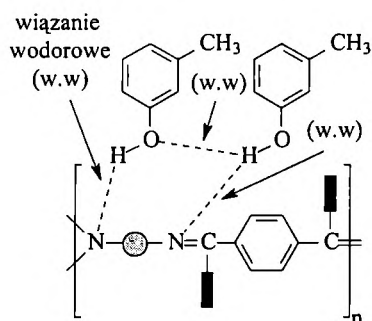
Warto też podkreślić, że otrzymane przez nas poliketanile dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach zarówno aprotynowych, jak i protynowych (z wyjątkiem PK2).

Właściwości luminescencyjne

Właściwości luminescencyjne poliketanili, zawierających w łańcuchu głównym ugrupowania chromoforowe $-C=N-$ badaliśmy w roztworze dimetyloacetamidu lub *m*-krezolu w celu określenia wpływu rozpuszczalnika (odpowiednio, aprotynowego i protynowego) na przesunięcia maksimum pasma emisji.

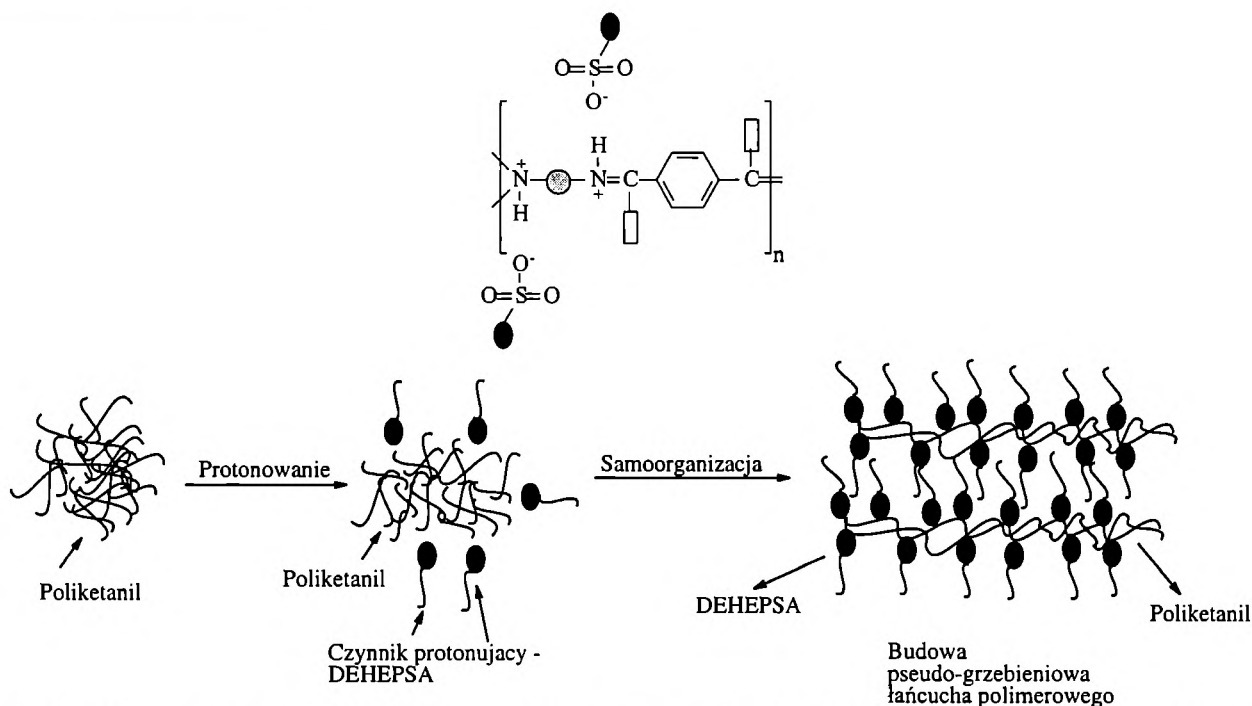
W roztworze DMA, w zależności od budowy chemicznej wyjściowych diamin i diketonów, maksimum pasma emisji występowało w zakresie 487—543 nm. Ustaliliśmy przy tym, że wprowadzenie grup metylowych jako podstawników bocznych w diketonie (PKT1, PKT2, PKK1, PKK2) powoduje przesunięcie pasma emisji w kierunku dłuższych fal w porównaniu z poliketanilami z *p*-dibenzoilobenzenu (PK1, PK2), przy czym batochromowy efekt zwiększa się ze wzrostem liczby grup metylowych ($\lambda_{emisPKKX} > \lambda_{emisPKTX}$, gdzie X = 1 lub 2).

Zastosowanie rozpuszczalnika protynowego (MC) powodowało przesunięcie maksimum pasma emisji w kierunku fal dłuższych (519—561 nm), niż w przypadku DMA. Efekt ten może świadczyć o zmianie konformacji łańcucha polimeru wynikającej z możliwości tworzenia się specyficznych ukierunkowanych oddziaływań między grupą hydroksylową *m*-krezolu i atomem azotu w grupie ketiminowej (schemat A).



Schemat A. Oddziaływanie *m*-krezolu z łańcuchem poliketanilu

Scheme A. Interaction of *m*-cresol with polyketanil chain



Schemat B. Mechanizm chemiczny i schematyczny przebieg procesu samoorganizacji w układzie poliketanił-DEHEPSA
 Scheme B. Chemical mechanism and schematic course of the process of polyketanil-DEHEPSA system self-organization

m-Krezol nie jest więc rozpuszczalnikiem obojętnym i może oddziaływać z łańcuchem polimerowym, modyfikując jego konformację w kierunku większej planarności. Przyczynę tego stanowi prawdopodobieństwo tworzenia się uwidoczniionych na schemacie A wiązań wodorowych, przy czym rolę donora protonu spełnia MC. Inny mechanizm oddziaływań między polimerem a rozpuszczalnikiem może tu polegać na protonowaniu iminowego atomu azotu przez *m*-krezol [4–6].

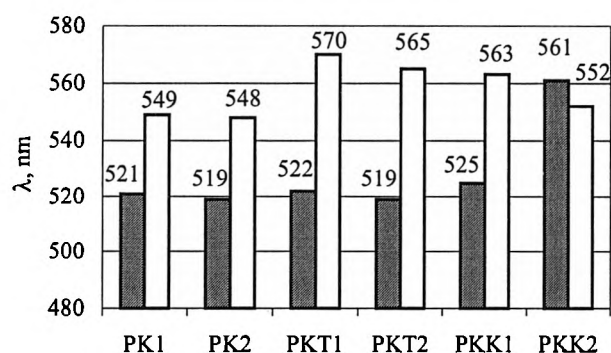
Na właściwości spektroskopowe wpływ wywierają nawet niewielkie zmiany w konformacji łańcucha. Poliketanił o doskonałym układzie sprzężenia powinien być planarny, ponieważ planarność zapewnia najlepszą hybrydyzację sp^2 orbitali p_z , co prowadzi do małych przerw energetycznych między pasmami orbitali $\pi-\pi^*$. Zmniejszenie planarności łańcucha może być spowodowane m.in. przeszkodami sterycznymi albo reakcją polimeru z rozpuszczalnikiem, co ogranicza nakładanie się orbitali i wpływa na wielkość przerwy energetycznej.

Korzystając z zasad samoorganizacji można zaplanować strategię oddziaływań poprzez odpowiedni dobór układu: polimer-czynnik protonujący oddziałujących ze sobą w sposób niekowalencyjny, a tym samym projektować układy o przewidywalnych, z góry określonych właściwościach.

W naszej pracy, w procesie protonowania za pomocą DEHEPSA, w łańcuchu ketanili tworzą się ładunki dodatnie na atomie azotu grupy ketanilowej, przy których na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych znajdują się aniony reszty kwasowej czynnika protonującego. Nadaje to łańcuchowi polimerowemu budowę pseudo-grzebieniową (ang. *comb-shape*) (schemat B).

Wybrana przez nas jako substancja domieszkująca DEHEPSA ze względu na swoją budowę chemiczną spełnia podwójną rolę — jest jednocześnie zarówno donorem protonu, jak i plastykatorem ułatwiającym przetwarzanie polimeru. Jej efekt plastyfikujący najsilniej przejawia się w zmianie wartości T_g , powodując obniżenie temperatury przejścia szklistego polimerów do temperatury pokojowej (rys. 2), a także polepszenie elastyczności otrzymanych powłok.

Wpływ protonowania uwidacznia się także w zmianach w widmach emisyjnych poliketaniłi, co jest spowodowane zmianami konformacyjnymi zachodzącymi w łańcuchu polimerowym pod wpływem działania



Rys. 3. Wpływ protonowania na długość fali (λ) światła emitowanego przez próbki poliketaniłi: ■ — przed protonowaniem, □ — po protonowaniu; symbole próbek wg wzoru (II)
 Fig. 3. Effect of protonation on wavelength (λ) of the light emitted by polyketanil: ■ — before protonation, □ — after protonation. Symbols of samples according to Formula (II)

czynnika protonującego. Tworzą się mianowicie kompleksy typu gość-gospodarz, które stanowią układy połączone za pomocą wiązań niekowalencyjnych i wpływają na sprzężenie wiązań podwójnych. Protonowanie grupy ketiminowej spowodowało batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji o 28—48 nm oraz hipsochromowe przesunięcie o 9 nm w odniesieniu do próbki PKK2, a także wpłynęło na wzrost intensywności luminescencji (rys. 3).

Zmiany w widmach emisyjnych spowodowane rehybrydyzacyjnym efektem protonowania, powodującym zwiększenie planarności pierścienia fenyłowego związanego z atomem azotu w stosunku do płaszczyzny wyznaczonej przez wiązanie $-C=N-$, świadczą o lepszej redystrybucji gęstości elektronowej między płaszczyznami i doskonalszym stopniu sprzężenia elektronów w łańcuchu polimerowym. Systematyczne badania spektroskopowe wzajemnych oddziaływań pomiędzy wszystkimi trzema składnikami układu (polimer-rozpuszczalnik-czynnik protonujący) pozwalają na właściwą ocenę ich wzajemnych relacji, a tym samym na wybranie odpowiedniego układu polimerowego, dopasowanego do wymaganych właściwości.

PODSUMOWANIE

Samorganizacja cząsteczek polimeru pod wpływem działania określonego czynnika fizycznego lub chemicz-

nego stwarza możliwość uzyskania układów o złożonych właściwościach i różnych zastosowaniach [7, 8]. Na przykład, opisywane tu poliketanile w zależności od chemicznej budowy łańcucha polimerowego, a także otoczenia (rozpuszczalnik, czynnik protonujący), mogą być emiterami światła o barwie fioletowej, niebieskiej, zielonej lub żółtej.

Autorzy dziękują prof. A. Proniowi i dr P. Rannou za czynnik protonujący i owocne dyskusje naukowe.

LITERATURA

1. Rebek J.: *Science* 1987, **325**, 1478.
2. Mc Murry J.: „*Chemia organiczna*”, PWN, Warszawa 2000.
3. Olinga T. E., Fraysse J., Travers J. P., Dufresne A., Proń A.: *Macromolecules* 2000, **33**, 2107.
4. Kulszewicz-Bajer I., Wielgus I., Proń A., Rannou P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7091.
5. Rannou P., Gawlicka A., Berner D., Proń A., Djurado D.: *Macromolecules* 1998, **31**, 3007.
6. Iwan A., Sęk D., Rannou P., Kasperczyk J., Janeczek H., Mazurak Z., Proń A.: *Synth. Met.* 2004, **143**, 331.
7. Ikkala O., ten Brinke G.: *Science* 2002, **295**, 2407.
8. Polushkin E., Alberda van Ekenstein G., Dolbnya I., Bras W., Ikkala O., ten Brinke G.: *Macromolecules* 2003, **36**, 1421.