

**Химикотехнологичен и Металургичен Университет
София**

**Факултет по органични химични технологии
Катедра “Полимерно инженерство”**

инж. Петя Климентова Петрова

**Синтез и модификация на *p*-изопропенилкаликсарени
и полимери на тяхна основа**

Автореферат

**на дисертационен труд
за присъждане на образователна и научна степен “доктор”**

Професионално направление - 4.2. Химически науки
(Химия на високомолекулните съединения)

Научен ръководител:

проф. д-н Петър Новаков
доц. д-р Стоян Милошев

Научно жури:

1. доц. д-р Христо Константинов (ХТМУ) - рецензент
2. проф. д-н Румяна Величкова (ИП-БАН) - рецензент
3. проф. д-н Станислав Рангелов (ИП-БАН)
4. доц. д-р Христо Новаков (ИП-БАН)
5. доц. д-р Стоян Милошев (ХТМУ)

София, 2012г.

Дисертационният труд е изложен на 131 страници и съдържа 58 фигури, 18 таблици, и 10 схеми. Използвани са 326 литературни източника. Част от резултатите са публикувани в 3 научни статии и са представени на 4 научни конференции.

Представеният дисертационен труд е обсъден и допуснат до публична защита, на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра “Полимерно инженерство” при ХТМУ – София, състояло се на 24.07.2012 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 15.11.2012 г. от 14 часа в зала 424, ет. 4, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

УВ - ултравиолетова спектроскопия

ИЧ - инфрачервена спектроскопия

¹H ЯМР - протонен ядрено магнитен резонанс

ГПХ - гел-проникваща хроматография

ВЕТХ - високо-ефективна течна хроматография

ТГА - Термогравиметричен анализ

λ - дължина на вълната

a.u. (arbitrary units) - условни единици

p-ИПФ - p-изопропенилфенол

p-ФСК - p-фенолсулфонова киселина

ДМСО (DMSO) - диметилсулфооксид

ТХФ (THF) - тетрахидрофуран

TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidine) - N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенил бензидин

Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum) - алуминиев трис(8-хидрокси хиолин)

iPrCS (p-isopropenylcalix[8]arene styrene) - p-изопропенилкаликс[8]аренстирен

OLED (Organic Light-Emitting Diode) - Органичен светоизлъчващ диод

ITO (indium tin oxide - 90% In₂O₃, 10% SnO₂) - индиево калаен оксид

PET (polyethylene terephthalate) - полиетилентерефталат (**ПЕТ**)

SEM (Scanning electron microscopy) - Сканираща електронна микроскопия (**СЕМ**)

AFM (Atomic Force Microscopy) – Атомно силова микроскопия (**АСМ**)

TEM (Transmission Electron Microscopy) – Трансмисионна електронна микроскопия

η_L - електролуминесцентна ефективност

δ - дебелина на слой

Увод

Каликсарените са циклични олигомери, които традиционно се получават при кондензация на пара заместени феноли с формалдехид. Техният цикъл е добре дефиниран и е изграден от различен, но точно определен брой ароматни звена, които формират хидрофобна кухина с хидрофилен пръстен от хидроксилни групи обозначаващ като „долна” рамка и хидрофобен пръстен обозначаващ като „горна” рамка, който при комерсиално разпространение каликсарени е оформен от третични бутилови групи. Към каликс[*n*]арените, се проявява голям интерес поради уникалната им конусоподобна три-дименсионална структура, която притежава силно изразени формообразуващи способности поради високата степен на стерична гъвкавост. Техните молекули могат да съществуват под формата на различни конформационни изомери, което съчетано с различния размер на кухината определя способността им да образуват комплекси с метални йони и неутрални, или йонни органични, и неорганични съединения. Каликсарените се характеризират с висока химична и термична стабилност, и ниска токсичност. Това ги прави атрактивни материали за области като молекулното разпознаване, молекулното разделяне, йон-селективните мембрани, катализаторните системи, за сензорни приложения и други.

През последните десетилетия тези съединения, чрез подходяща модификация променяща структурата и свойствата им, широко се използват в надмолекулната химия като молекулен скелет за конструкцията на рецептори за йони или неутрални молекули, хелатни агенти, имобилизатори на ензими, ензимни акцептори, носители на лекарства, физиологично-активни вещества при наподобяване на естествените биологични процеси. Използването им в тези области и индустриалното им приложение обаче е ограничено от един сериозен проблем - това е неразтворимостта на комерсиално разпространените каликсарени в протонни разтворители като вода и алкохоли. За това синтезирането на водоразтворими каликсарени представлява интерес за различни изследователски групи с цел разширяване на тяхното приложение в областта на биомедицината.

Специфичните свойства на тези макроциклични молекули обясняват нестихващия интерес от страна на различни изследователски групи към тях. Проведени са значителен брой научни изследвания насочени към изследване на структурата и свойствата на каликсарените, и тяхната функционализация с цел практическото им приложение. Сравнявайки големия интерес към комплексното изучаване на каликсареновите молекули с този към полимери съдържащи каликсарени се забелязва, че има значително малко изследвания в тази област. Едва напоследък започва да се обръща внимание на каликсаренсъдържащите полимери, които намират приложение за получаване на материали подходящи за изработването на химически сензорни устройства и мембрани.

Синтезираните от нас *p*-изопропенилкаликсарени имат предимството, че са разтворими в някои алкохоли и притежават двойна връзка по „горна рамка”, което дава възможност за лесната им модификация чрез присъединяване на различни по вид и структура съединения, и възможност да участват в полимеризационни реакции. Това определи научния ни интерес към тези съединения и получаването, и изследването на различни техни продукти.

Цел и задачи

Въз основа на направения литературен обзор, както и на натрупания опит в катедра „Полимерно инженерство” в ХТМУ - София, в областта на каликсарените, бе определена следната цел на настоящата дисертационна работа:

Синтез на модифицирани р-изопропенилкаликс[n]арени и каликсаренови полимери. Изследване на възможностите за приложение на получените р-изопропенилкаликсаренстиренови съполимери.

За постигане на целта бяха поставени следните задачи:

1. Оптимизиране на метода за синтез на р-изопропенилкаликс[n]арени с цел получаване на висок добив от циклични продукти.

2. Синтезиране на водоразтворими каликсарени с оглед евентуалното им приложение за биологични цели.

3. Модифициране на р-изопропенилкаликс[n]арените по „горна рамка” с различни дикарбоксилни киселини с цел промяна на структурата и свойствата. Установяване на подходящи условия за модификация и охарактеризиране на получените продукти.

4. Намиране на подходящи условия за полимеризация на р-изопропенилкаликсарените. Изолиране и охарактеризиране на получените каликсаренови полимерни продукти.

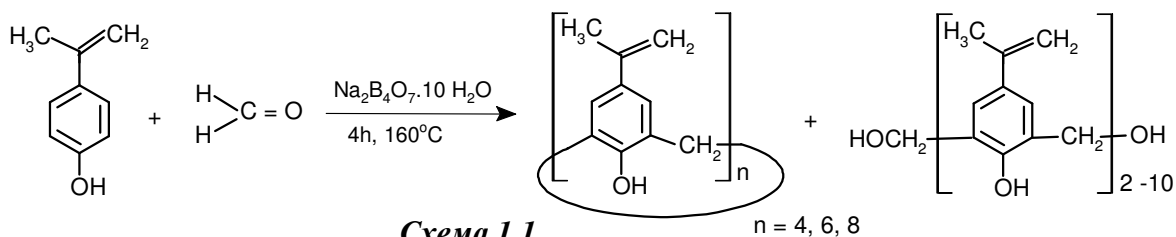
5. Изследване на комплексообразуващите и филмообразуващите свойства на получените р-изопропенилкаликсаренстиренови съполимери, и приложението им като функционален слой при изработването на органични светоизлъчващи диоди.

Опитни резултати и обсъждане

1. Синтез и охарактеризиране на р-изопропенилкаликс[*n*]арени

Кондензация на р-изопропенилфенол с параформалдехид

В предишни изследвания е разработен едноетапен метод за получаване на р-изопропенилкаликсарени. Той се базира на кондензация на р-изопропенилфенол с параформалдехид и последваща циклизация на кондензационните продукти при температура 150-160 °С в среда на етиленгликол. Реакцията е катализирана със слабо алкалния натриев тетраборат - кристалохидрат (боракс). По този метод се получава смес от 28% циклични и 72% линейни олигомери (*схема 1.1*).



При нашите експерименти бе оптимизиран едно-етапният синтез, с цел повишаване добива на циклични продукти. Кондензацията и циклизацията на р-изопропенилфенола бе проведена при реакционни условия близки до установените преди - количество на катализатора 0.04 mol/mol р-изопропенилфенол, реакционно време 4 часа и температура 155-160 °С, съотношение р-изопропенилфенол / параформалдехид 1:1.6.

Установи се, че добивът на циклични продукти силно се влияе от последователността на влагане на компонентите в реакционната среда. Неочаквано рязко повишаване на добива на циклични продукти се получи при едновременното влагане на компонентите. Този малък “технологичен трик” доведе до получаване на над 70%-ен добив на циклични р-изопропенилфенолформалдехидни продукти.

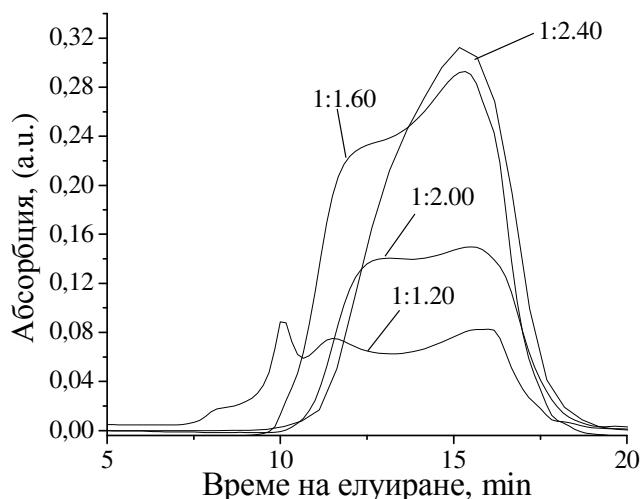
За установяване влиянието на съотношението на мономерните компоненти върху добива и броя на ароматните звена в цикъла на получаваните р-изопропенилкаликс[*n*]арени, бяха проведени серия синтези при избрани съотношения на мономерите р-изопропенилфенол / параформалдехид = 1:1.2; 1:1.6; 1:2; и 1:2.4. Синтезите бяха извършени в среда етиленгликол (висококипящ разтворител, благоприятстващ протичането на циклизацията), катализатор боракс и едновременно влагане на реакционните продукти. Установено е, че и при четирите съотношения на изходните мономерни се получават смеси от циклични продукти (*фиг.1.1*) с различен брой фенолформалдехидни звена (съответно различна молекулна маса - *таблица 1.1*), в различно процентно съотношение (основно каликс[4]-, -[6]- и -[8]арен) и добив над 70%, различен при различните съотношения (*фиг.1.2*).

Таблица 1.1

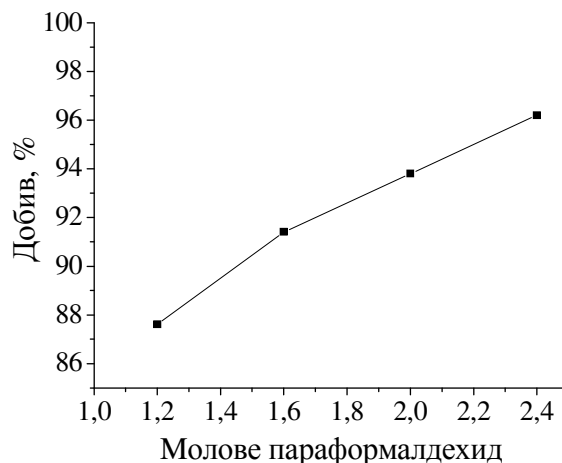
Молекулно-масови характеристики на реакционни смеси р-изопропенилкаликс[*n*]арени получени при различни молни съотношения р-изопропенилфенол / параформалдехид.

Молно съотношение: р-ИПФ / параформалдехид	Mn, Da	Mw, Da	D,
1:1.20	650	1280	1.97
1:1.60	570	820	1.44
1: 2.00	500	710	1.42
1: 2.40	460	600	1.30

От представените данни се вижда, че с увеличаване количеството на параформалдехида намалява както молекулната маса, така и полидисперсността на получаваните продукти, за сметка на увеличаващият се общ добив (*фиг.1.2*).



Фиг.1.1. ГПХ хроматограми на реакционни смеси на р-изопропенилкаликс[п]арени, получени при различни молни съотношения р-изопропенилфенол / параформалдехид.



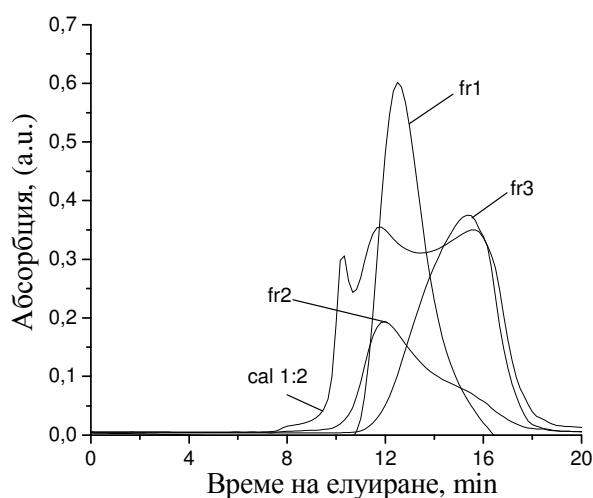
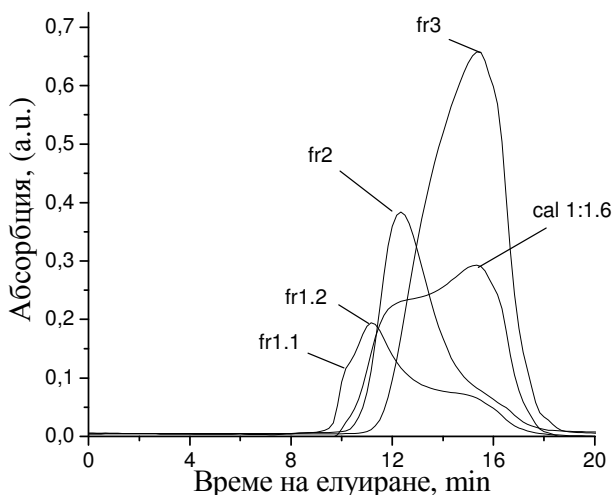
Фиг.1.2. Зависимост на добива на утаени във вода реакционни продукти от съотношението на р-изопропенилфенол / параформалдехид

При проведените кинетични изследвания върху процеса на поликондензация и циклизация се установи, че циклични р-изопропенилфенолформалдехидни олигомери се образуват още след 30 минута от началото на процеса и тяхното количество нараства до около 3^{-я} час, след което то не се променя съществено.

Изолиране и охарактеризиране на циклични р-изопропенилфенол-формалдехидни олигомери

Преобладаващото количество на циклични продукти, в реакционните смеси, даде възможност за приложение на фракционни и екстракционни методи за тяхното разделяне.

Чрез последователно фракционизиране, от цикличните продукти получени при различните молни съотношения, са получени по три основни фракции (А, Б и В), които са илюстрирани чрез ГПХ хроматограми на две от тях - *фигура 1.3*.



Фиг.1.3. Гел-хроматограми на циклични р-изопропенилфенолформалдехидни олигомери получени при фракционно утаяване на реакционна смес при съотношение на изходните мономери р-изопропенилфенол / параформалдехид: а) 1:1.60 и б) 1:2.00.

Всяка изолирана фракция бе подложена на допълнително разделяне чрез полупрепаративна течна хроматография като получените продукти са анализирани чрез ГПХ и ВЕТХ. Изчислените молекулно-масови характеристики са дадени в **таблица 1.2**.

Таблица 1.2.

Молекулно-масови характеристики на изолирани продукти от фракции на реакционни смеси на циклични р-изопропенилфенолформалдехидни олигомери, получени при различни молни съотношения р-изопропенилфенол / параформалдехид.

Продукти	Молекулно-масови характеристики	Молно съотношение р-изопропенилфенол / параформалдехид			
		1:1.20	1:1.60	1:2.00	1:2.40
Фракция А					
Продукт А ₁	Mn, Da	710	-	730	730
	Mw, Da	780	-	780	780
	D, -	1,099	-	1,068	1,068
Продукт А ₂	Mn, Da	-	-	1250	1250
	Mw, Da	-	-	1350	1350
	D, -	-	-	1,080	1,080
Продукт А ₃	Mn, Da	1430	-	-	-
	Mw, Da	1510	-	-	-
	D, -	1,056	-	-	-
Продукт А ₄	Mn, Da	-	1720	-	-
	Mw, Da	-	1800	-	-
	D, -	-	1,047	-	-
Продукт А ₅	Mn, Da	2350	2350	-	-
	Mw, Da	2430	2450	-	-
	D, -	1,034	1,043	-	-
Фракция Б					
Продукт Б ₁	Mn, Da	1320	-	-	-
	Mw, Da	1410	-	-	-
	D, -	1,068	-	-	-
Продукт Б ₂	Mn, Da	-	1120	1100	1150
	Mw, Da	-	1190	1180	1180
	D, -	-	1.062	1,072	1,026
Фракция В					
Продукт В ₁	Mn, Da	880	-	-	-
	Mw, Da	910	-	-	-
	D, -	1.034	-	-	-
Продукт В ₂	Mn, Da	570	580	570	570
	Mw, Da	590	590	590	590
	D, -	1.035	1.017	1.035	1.035

Фракционният състав и неговото количествено съдържание в реакционните смеси, получени при различни съотношения на изходните мономерите р-изопропенилфенол / параформалдехид, е представен в **таблица 1.3**.

От данните в таблици 1.2 и 1.3 се вижда, че при молни съотношения р-изопропенилфенол / параформалдехид от 1:1.60 до 1:2.40 фракция “В” съдържа р-изопропенилкаликс[4]арен, а фракция “Б” - р-изопропенилкаликс[8]арен. Съдържанието на тези два р-изопропенилкаликс[*n*]арена е 60-75% от съдържанието на циклични продукти в реакционните смеси. С намаляване съдържанието на параформалдехид се увеличава делът на “големите” каликсаренови структури.

Таблица 1.3.

Фракционен състав и количествено съдържание на продуктите, получени при различни молни съотношения р-изопропенилфенол / параформалдехид.

Продукти	Фракции	Количествено съдържание на продукти (в %) при молно съотношение р-изопропенилфенол / параформалдехид:			
		1:1.20	1:1.60	1:2.00	1:2.40
Линейни продукти		33,68	35,36	34,68	30,15
р-изопропенилкаликс[4]арен	А	-	-	-	-
	Б	-	-	-	-
	В	15,84	24,27	21,83	16,34
р-изопропенилкаликс[5]арен	А	5,87	-	6,91	8,36
	Б	-	-	-	-
	В	-	-	-	-
р-изопропенилкаликс[6]арен	А	-	-	-	-
	Б	-	-	-	-
	В	6,80	-	-	-
р-изопропенилкаликс[8]арен	А	-	-	-	-
	Б	-	28,90	21,98	32,27
	В	-	-	-	-
р-изопропенилкаликс[9]арен	А	-	-	14,58	12,86
	Б	23,94	-	-	-
	В	-	-	-	-
р-изопропенилкаликс[10]арен	А	9,97	-	-	-
	Б	-	-	-	-
	В	-	-	-	-
р-изопропенилкаликс[12]арен	А	-	9,64	-	-
	Б	-	-	-	-
	В	-	-	-	-
р-изопропенилкаликс[16]арен	А	4,50	4,95	-	-
	Б	-	-	-	-
	В	-	-	-	-

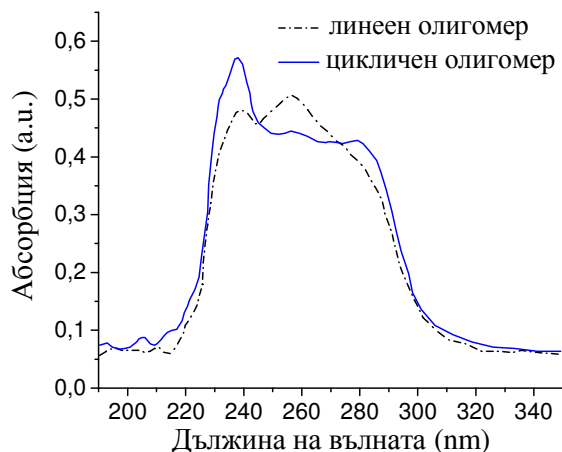
От съотношение 1:1.6 като самостоятелни продукти бяха изолирани и охарактеризирани р-изопропенилкаликс[4]арен и р-изопропенилкаликс[8]арен. Данните от мас-спектрите (MALDI-TOF) на изолираните продукти показват наличието на силен молекулен йон в очакваното m/e отношение, което е в порядъка на определените чрез ГПХ молекулни маси. Въз основа на това, по-нискомолекулният продукт В₂ е определен като р-изопропенилкаликс[4]арен ($m/e = 584$), а този с по-висока молекулна маса (продукт В₂) – като р-изопропенилкаликс[8]арен ($m/e = 1168$).

Таблица 1.4.

¹H ЯМР и ИЧ спектрални данни за р-изопропенилкаликс[4]арен и р-изопропенилкаликс[8]арен.

Съединение: р-изопропенил-	¹ H ЯМР, ppm					ИЧ, cm ⁻¹	
	ОН	ArH	ArCH ₂ Ar	C=CH ₂	CH ₃	ν _{ОН}	ν _{C=C}
каликс[4]арен	δ 9.25	δ 6.67 δ 7.05	δ 4.38÷4.41H _{ax} δ 3.41÷3.51H _{eq}	δ 4.47÷4.64	δ 1; 1.5 δ 2.29	3368	1656
каликс[8]арен	δ 9.23	δ 6.6 δ 7.1	δ 4.37 H _{ax} δ 3.51 H _{eq}	δ 4.55÷4.67	δ 1; 1.5 δ 2.26	3369	1654

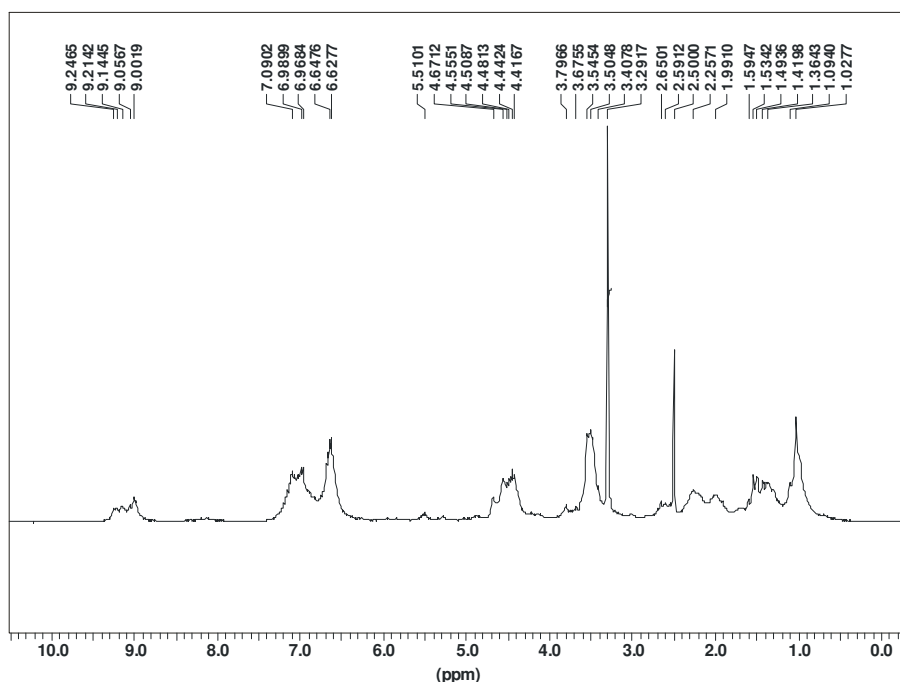
Изолираните продукти бяха охарактеризирани чрез ^1H ЯМР, ИЧ и УВ спектроскопия. ^1H ЯМР и ИЧ спектралните характеристики на тези каликсарени са дадени в **таблица 1.4**, а УВ спектроскопските характеристики могат да се илюстрират с основните спектри представени на **фигура 1.4**.



В УВ спектрите на тези продукти се наблюдават абсорбционни максимуми при 238, 256 и 280 nm, а в интервала 240÷283 nm типичното за цикличната структура на каликсарените абсорбционно плато (**фиг.1.4**).

Фиг.1.4. УВ спектри на линеен и цикличен р-изопропенилфенолформалдехиден олигомер.

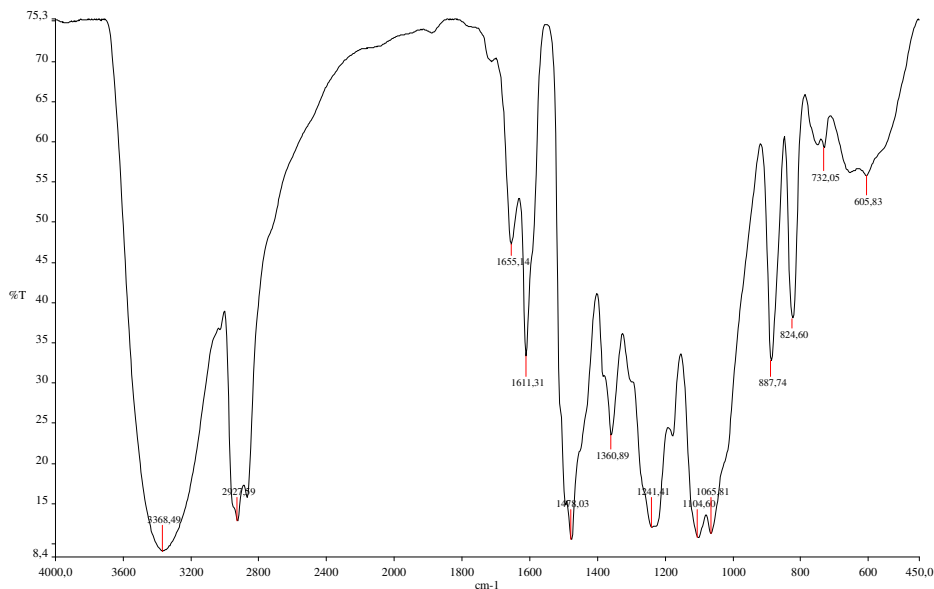
В ^1H ЯМР спектъра на р-изопропенилкаликс[4]арена, резонансът на метиленовите протони се появява при $\delta = 3.41$ ppm и $\delta = 4.38$ ppm като двойка дублети, а на р-изопропенилкаликс[8]арена (**фиг.1.5**) при $\delta = 4.37$ ppm и $\delta = 3.51$ ppm. Тази особеност доказва наличието на метиленови групи между ароматните ядра, както и цикличната структура. Силно изразеният мултиплет при $\delta = 4.47\div 4.64$ ppm и $\delta = 4.55\div 4.67$ ppm, съответно за р-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арен, е характерен за протоните от $>\text{C}=\text{CH}_2$ група и доказва съществуването на двойната връзка в изопропениловата група. За ароматните протони се наблюдава дублет при около 6.6÷7 ppm. Особеност в ^1H ЯМР спектрите на каликсарените е и наблюдаваното изместване на сигнала на протоните от фенолните хидроксилни групи – над 9.00 ppm, съответно за р-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арена при $\delta = 9.25$ ppm и $\delta = 9.23$ ppm. При около 1.03 и 1.5 ppm се наблюдават сравнително остри резонансни сигнали за протоните от метиловата група на изопропениловия фрагмент. За тези продукти, чийто структури могат да бъдат в различни конформации, се забелязва наличието на резонансни сигнали и около 2 ppm. С нарастване на броя на арилните звена, в цикличната структура, се наблюдава разширяване на резонансните сигнали.



Фиг.1.5. ^1H ЯМР спектър на р-изопропенилкаликс[8]арен

Подобни са отнасянията наблюдавани при резонансните сигнали за протоните от метиленовата група ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), като интензитета и формата на тези сигнали вероятно зависят от конформационното състояние на каликсареновата молекула.

В ИЧ спектрите на *p*-изопропенилкаликс[4]- и [8]арена (**фиг.1.6**) се наблюдава силно изразена ивица при 3368 cm^{-1} , характерна за трептенията на връзката O-H, добре изразена ивица при 1655 за спрегнатата двойна $\text{C}=\text{C}$ връзка, интензивни ивици при 887 и 824 cm^{-1} за четири заместените ароматни ядра, а при 2927 и 2870 cm^{-1} за $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групи на *p*-изопропенилкаликсареновата молекула.



Фиг.1.6. ИЧ спектър на *p*-изопропенилкаликс[8]арен

2. Директен синтез и охарактеризиране на *p*-сулфокаликс[n]-арени

Сулфокаликсарените са важни не само сами по себе си като водоразтворими съединения, но могат също да се използват и като интермедиати, които допълнително да бъдат модифицирани за различни приложения. Това обуславя големия интерес към тях и разработването на методи за по-лесното им получаване.

Традиционно те се получават чрез сулфониране на *p*-алкил заместени каликсарени, посредством многоетапни процеси. Първоначално *p*-алкил каликсарените се деалкилират, а след това получените пара-незаместени каликсарени се сулфонират чрез обработка с концентрирана сярна киселина при нагряване. Друг ефективен метод е „*ipso*” сулфонирането - директно обработване на *p*-алкилкаликсарените със сярна киселина, без предварително премахване на алкиловите им групи.

Изхождайки от факта, че за да циклизира дадено ароматно съединение е необходимо да има обемен заместител на *p*-място (каквито са трет-бутилов, изопрпенилов, трет-октилов, бензилов радикал и др.), несъмнен интерес, като изходен продукт, представлява *p*-фенолсулфоновата киселина. Сулфогрупата е достатъчно голям заместител, за да благоприятства протичането на циклизация при подходящо подбрани условия. Освен това, сулфо групата като заместител в ароматното ядро е дезактивиращ ядрото *m*-ориентант, което означава, че въвеждането на друг заместител на *m*-място спрямо сулфогрупата ще протече без проблем.

Целта на тази част от дисертацията е да се намерят оптимални условия за синтезирането на водоразтворими *p*-фенолсулфенови каликсарени по едноетапна реакция.

По аналогия на утвърдената методика за синтез на р-изопропенилкаликс-[n]арени, е проведена едновременно кондензация и циклизация на р-фенолсулфонова киселина с параформалдехид при следните условия: съотношение р-фенолсулфонова киселина / параформалдехид = 1:1.6, реакционна среда етиленгликол, температура 160°C и катализатор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (боракс). Вероятният механизъм, по който протича реакцията е представен на **схема 2.1**.

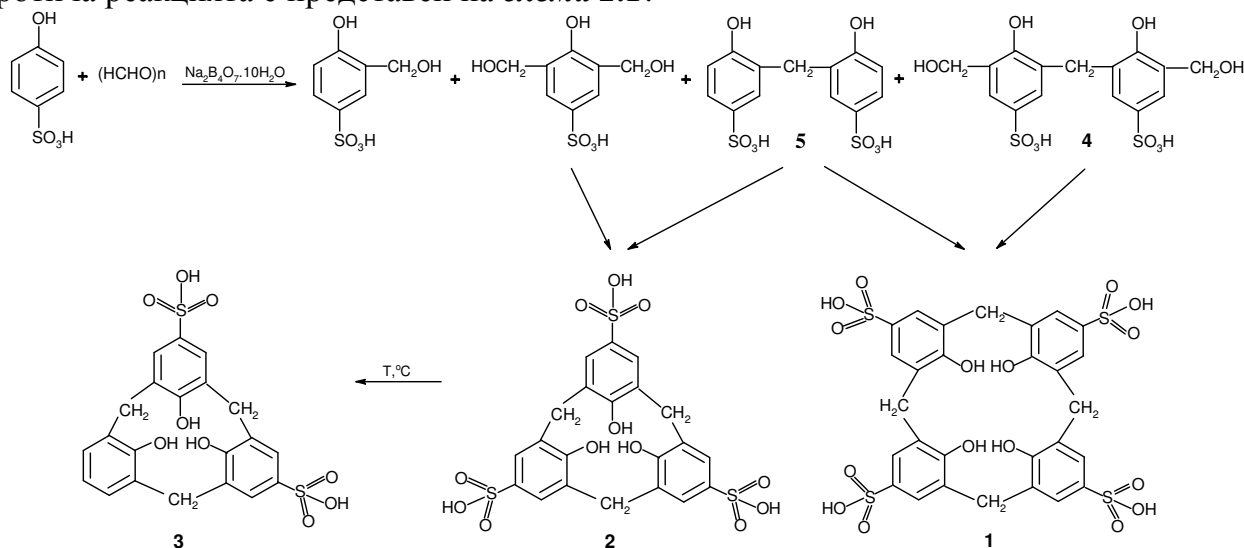
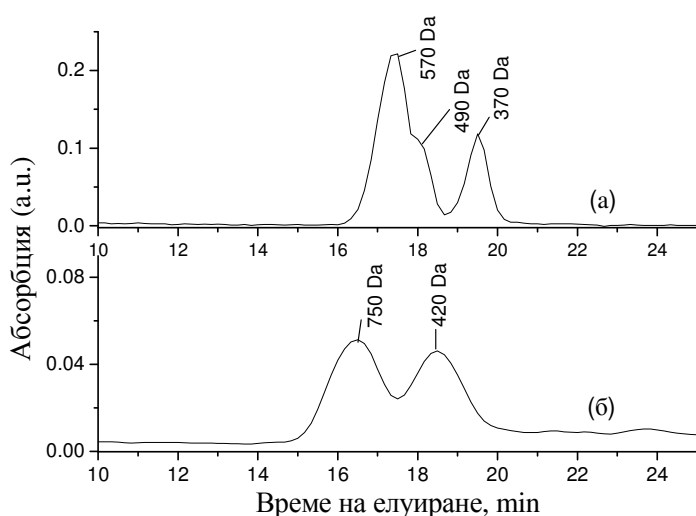


Схема 2.1. Илюстрация на протичащия процес на кондензация и циклизация на р-фенолсулфонова киселина.

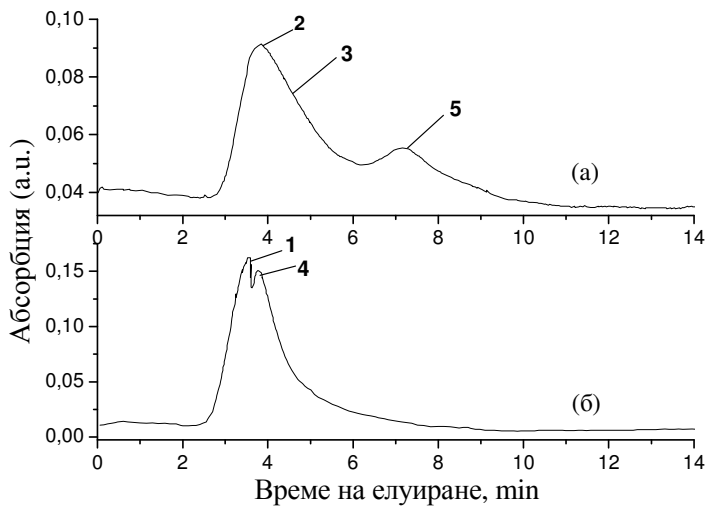
За установяване на реакционните условия, е изследвано количеството на катализатора (от 2 до 8 mol %) и продължителността на реакционното време (от 0.5 до 8h) върху добива и състава на получаваните олигомерни продукти. Установи се, че оптималните условия за реакцията са: количество на катализатора 0.04mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / mol р-фенолсулфонова киселина и реакционно време 5 часа. Затова по-нататъшните изследвания са проведени при тези условия.

Получените продукти са изолирани от реакционната среда чрез утаяване с ацетон. Те и филтратът са охарактеризирани чрез ГПХ, ВЕТХ и УВ спектроскопия.



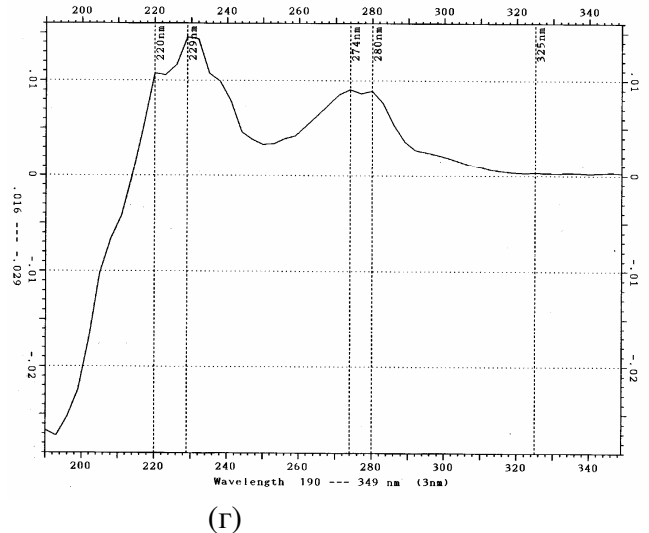
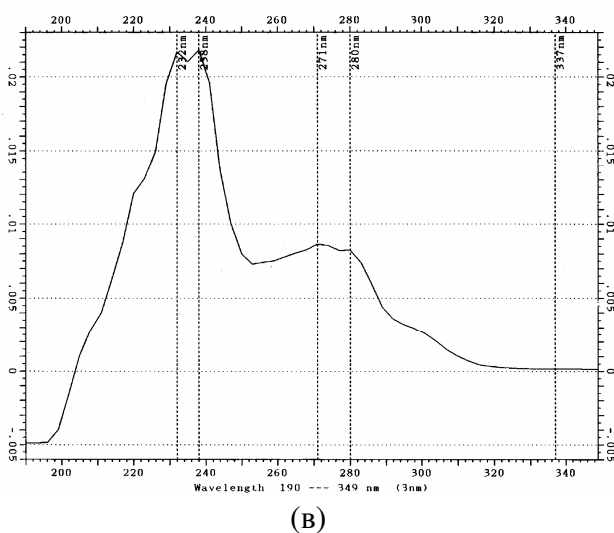
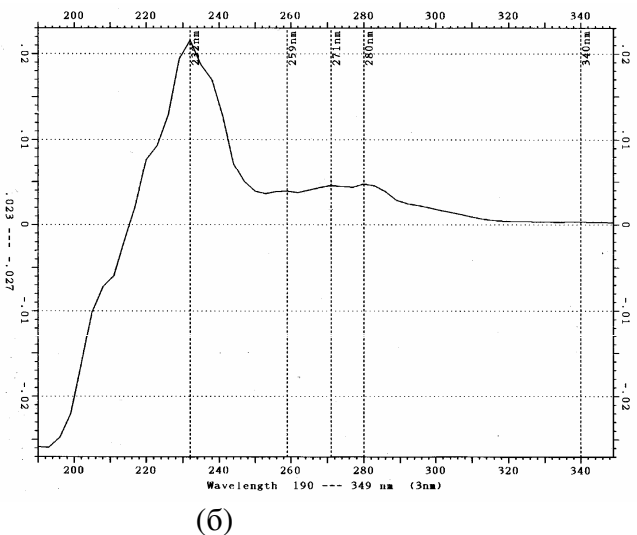
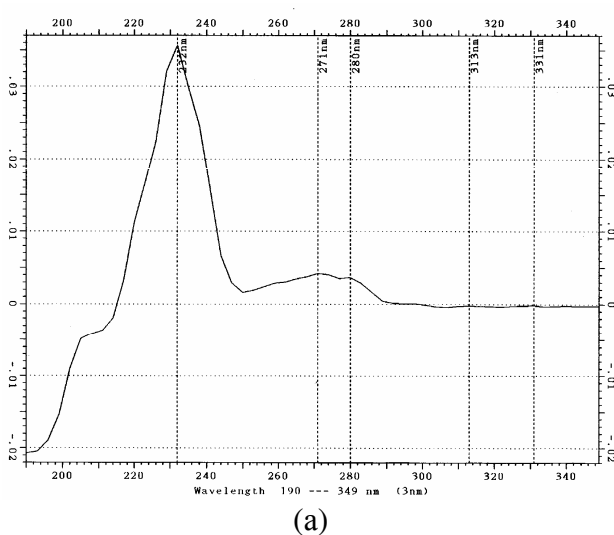
Фиг.2.1. ГПХ хроматограми на продукти от циклизацията на р-фенолсулфонова киселина в среда на етиленгликол: **а)** филтрат, **б)** утаен продукт.

От ГПХ представени на **фигура 2.1** се установи, че утаеният от реакционната среда продукт съдържа фракции с молекулна маса около 750 Da и 420 Da (**фиг.2.1.б**), а филтратът (**фиг.2.1.а**) съдържа фракции с молекулна маса около 570, 490 и 370 Da. ВЕТХ хроматограмите на тези продукти (**фиг.2.2**) показват, че те съдържат аналогични по съдържание фракции.



Фиг.2.2. BETX хроматограми на продукти от циклизацията на р-фенолсулфоновата киселина в среда етиленгликол: **а)** филтрат, **б)** утаен продукт.

УВ спектрите на фракциите 1, 2 и 3 представени на **фигура 2.3** показват, че те имат характерното за цикъла на каликсареновите структури рамо около 280 nm (**фиг.2.3.а, б и в**), определящо ги като такива, докато в спектъра на фракции 4 и 5 (**фиг.2.3.г**) абсорбцията при 280 nm е много интензивна също като в спектрите на линейните фенолформалдехидни олигомери.



Фиг.2.3. УВ спектри (снетите чрез УВ диодредови детектор): **а)** на фракция 2 (р-три-сулфокаликс[3]арен), **б)** фракция 3 (р-дисулфокаликс[3]арен), **в)** фракция 1 (р-тетрасулфокаликс[4]арен) и **г)** фракция 5 (линеен димер на р-фенолсулфоновата киселина).

За по-добро охарактеризиране на получените продукти е извършено разделянето им чрез полупрепаративна течна хроматография и на получените фракции са определени молекулните маси, които са представени в **таблица 2.1**.

Таблица 2.1.

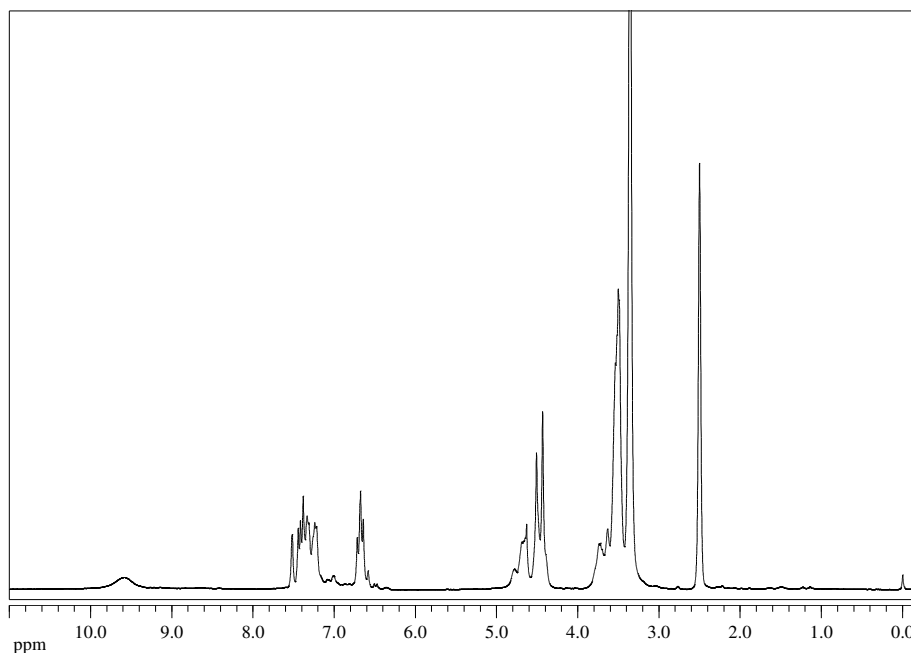
Съдържание и молекулно-масови характеристики на фракционираните продукти от циклизацията на р-фенолсулфонова киселина в среда етиленгликол.

Фракции от:	M_n (в Da)	M_w (в Da)	D	Съдържание, %
а) утаен продукт:				
-фракция 1	750	760	1.013	22.11
-фракция 4	420	430	1.021	21.67
б) филтрат:				
-фракция 2	560	580	1.036	37.58
-фракция 3	480	500	1.042	5.28
-фракция 5	360	370	1.027	13.36

По молекулните маси на получените продукти (**табл.2.1**) и техните UV спектри (**фиг.2.3**), фракция 1 е определена като р-тетрасулфокаликс[4]арен (теоретична молекулна маса 744 Da, продукт **1**, **схема 2.1**), а фракция 2 като р-трисулфокаликс[3]арен (теоретична молекулна маса 558 Da, продукт **2**, **схема 2.1**). Фракциите 5 (360 Da) и 4 (420 Da) са отнесени като линейни продукти, съответно като димер и дихидроксиметилово производно на димера на р-фенолсулфовата киселина (продукти **5** и **4**, **схема 2.1**). Молекулната маса и съдържанието на сяра във фракция 3, съответно 480 Da и 13.23%, са по-ниски от тези на р-трисулфокаликс[3]арена. Това е основание да допуснем, че високата температура на циклизация причинява частично десулфониране на каликсареновия пръстен. Базирайки се на UV спектъра и данните от таблица 2.1, фракция 3 е определена като р-дисулфокаликс[3]арен (продукт **3**, **схема 2.1**).

Получените циклични структури са доказани също и чрез ИЧ, и ^1H ЯМР спектроскопия.

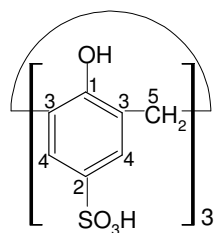
В ^1H ЯМР спектъра на р-трисулфокаликс[3]арена (в DMSO) (**фиг.2.4**) се наблюдават сигнали при: $\delta=9.6$ ppm (s, 3H; Ar-OH), $\delta=7.2\div 7.5$ ppm (m, 4H; Ar-H), при $\delta=6.7$ ppm (m, 2H; Ar-H), $\delta=4.35\div 4.8$ ppm (m, 4H; Ar-CH₂-Ar), $\delta=3.45\div 3.8$ ppm (m, 2H; Ar-CH₂-Ar).



Фиг.2.4. ^1H ЯМР спектър на р-трисулфокаликс[3]арен.

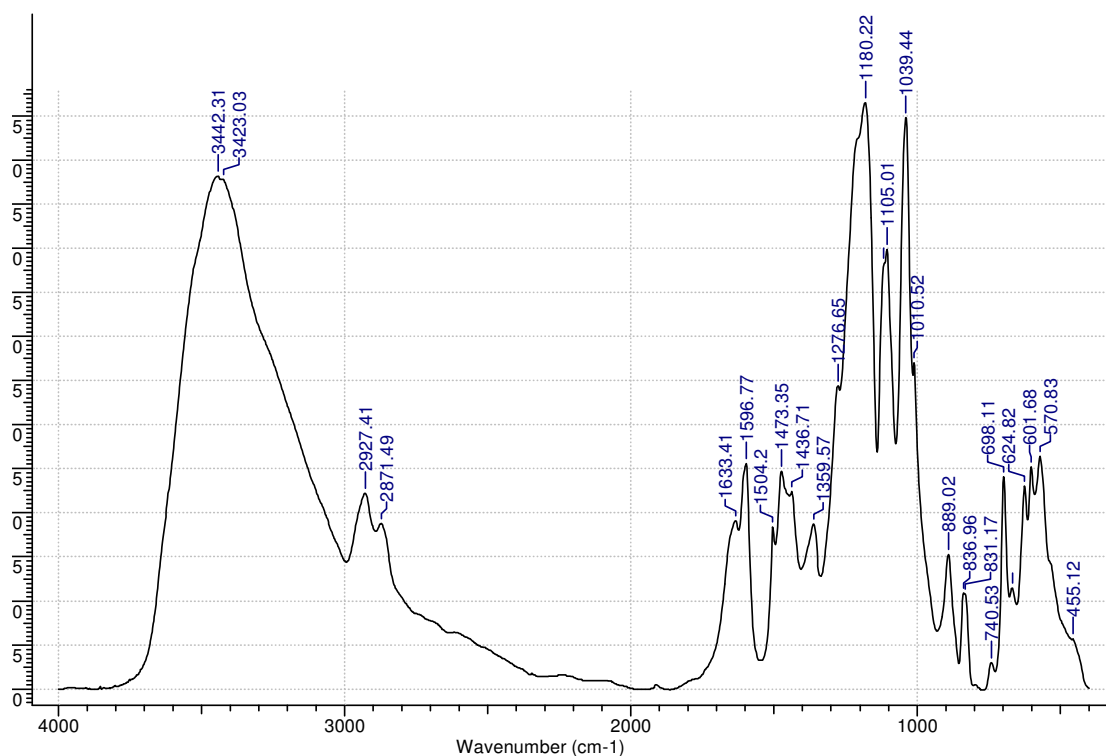
В ^1H ЯМР спектъра на р-тетрасулфокаликс[4]арена (в DMSO) се наблюдават характерните за каликсарените отмествания при: $\delta=9.6\div 9.85$ ppm (q, 4H; Ar-OH), $\delta=6.95\div 7.45$ ppm (m, 6H; Ar-H), при $\delta=6.6$ ppm (m, 2H; Ar-H), $\delta=4.3\div 4.8$ ppm (m, 6H; Ar-CH₂-Ar), $\delta=3.55\div 3.85$ ppm (m, 2H; Ar-CH₂-Ar).

В ^{13}C ЯМР спектъра на р-сулфокаликс[3]арена се наблюдават следните сигнали:



- при $\delta=158$ ppm за C1;
- при $\delta=137$ ppm за C2;
- при $\delta=125.8$ ppm за C3;
- при $\delta=115$ ppm за C4;
- при $\delta=61$ ppm за C5;

В ИЧ спектъра на р-трисулфокаликс[3]арена (**фиг.2.5**) се наблюдават следните характеристични ивици: при 3442 cm^{-1} дължаща се на O-H групите; при 2927 , 2871 , 1504 и 1473 cm^{-1} за -CH₂- групи; при 1633 и 1597 cm^{-1} за ароматните C-C трептения; при 1437 и 1277 cm^{-1} характеристична ивица за S=O от SO₃H; при 1359 cm^{-1} се припокриват трептенията за Ar-OH и -CH₂- група; при 1180 cm^{-1} ивица за ароматни C-OH; при 1105 и 1039 cm^{-1} трептения за заместено ароматно ядро; при 1010 cm^{-1} трептения на S-O от сулфогрупата; при 889 и 836 cm^{-1} ароматни C-H трептения; при 698 cm^{-1} ивица за трептенията на сулфогрупата (C-S); при 624 , 601 и 570 cm^{-1} трептения на р-заместено ароматно ядро и -CH₂- група.

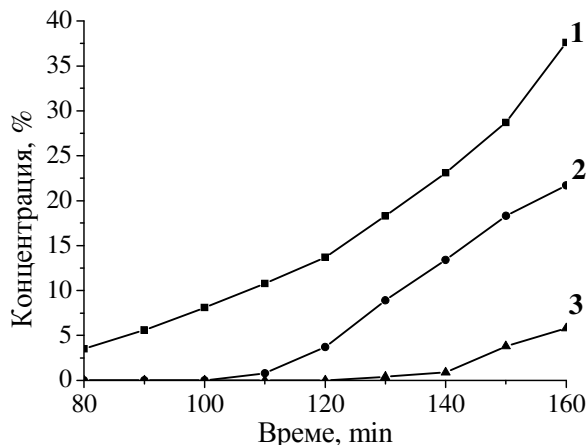


Фиг.2.5. ИЧ спектър на р-трисулфокаликс[3]арен.

В ИЧ спектъра на р-тетрасулфокаликс[4]арена (**фиг.2.8.б**) се наблюдават следните характеристични ивици при: 3436 cm^{-1} много широка (O-H); 2944 , 2852 cm^{-1} (-CH₂-); 1644 , 1603 cm^{-1} (Ar C-C); 1475 cm^{-1} (-CH₂-); 1427 cm^{-1} (S=O); 1361 cm^{-1} (Ar C-OH и -CH₂-); 1283 cm^{-1} (S=O); 1200 cm^{-1} (Ar C-OH); 1104 и 1044 cm^{-1} (Ar); 1009 cm^{-1} (S-O); 959 , 890 , 827 cm^{-1} (Ar); при 747 cm^{-1} (Ar и -CH₂-); 691 cm^{-1} (C-S); 662 , 626 , 600 , 567 , 533 cm^{-1} (Ar).

След намирането на метод за едноетапно получаване на р-сулфокаликсарени, ние се насочихме към оптимизиране на експерименталните условия, за да се избегне нежеланата странична реакция.

Влиянието на температурата върху добива и вида на получаващите се циклични продукти в среда етиленгликол, бе проследено в температурния интервал 80-160°C. Зависимостта на получаваните фракции от р-сулфокаликс[*n*]арени (**1**, **2** и **3**, *схема 2.1*) от температурата е показана на *фигура 2.6*.



Фиг.2.6. Температурна зависимост на съдържанието на р-сулфокаликсарени в реакционните продукти получени в среда етиленгликол: 1) р-трисулфокаликс[3]арен; 2) р-тетрасулфокаликс[4]арен; 3) р-дисулфокаликс[3]арен.

Установи се, че циклични продукти се получават при температура на реакционната среда над 85°C, като при 85°C добивът на р-трисулфокаликс[3]арен е около 3.5% (*фиг.2.6*, крива **1**). При ниската температура количеството на образуващите се циклични продукти е малко, с повишаването ѝ добивът им нараства. Провеждането на реакцията при температури по-високи от 100°C води до формирането на р-тетрасулфокаликс[4]арен (*фиг.2.6*, крива **2**). Повишаването на температурата над 120°C обаче води до протичането на странични реакции причиняващи десулфонирането на р-трисулфокаликс[3]арена, като при температури около 160° C се получава около 6% р-дисулфокаликс[3]арен.

Затова като оптимална температура на реакционната среда е избрана 140 °C, при която добивът на циклични продукти (**1** и **2**, *схема 2.1*) е висок и количеството на десулфонирания цикличен продукт (**3**, *схема 2.1*) е пренебрежимо малко.

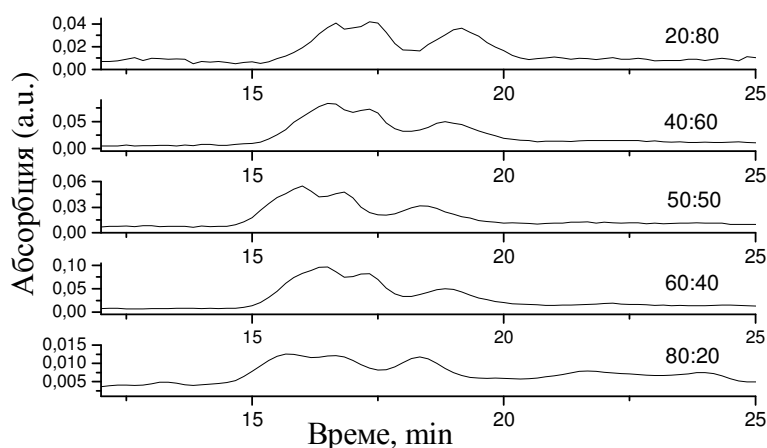
Въз основа на експерименталните резултати, за циклизацията на р-фенолсулфоновата киселина е предложен реакционен механизъм на протичащия процес на кондензация и циклизация даден на *схема 2.1*. Циклизацията на р-фенолсулфоновата киселина “условно” преминава през два етапа. Първият е кондензация на р-фенолсулфоновата киселина с формалдехида, като се получават хидрокси- и дихидроксиметилкови производни на мономера и димера (при по-меки условия те могат да бъдат изолирани). Вторият етап е циклизация на получените хидроксиметилкови продукти до р-трисулфокаликс[3]арен и р-тетрасулфокаликс[4]арен.

Представените данни позволяват да се заключи, че успешната циклизация на р-фенолсулфоновата киселина с параформалдехида зависи в голяма степен от температурата, при която се провежда реакцията. Избраните реакционни условия, температура 140°C и среда етиленгликол, осигуряват висок добив на различни циклични продукти.

В областта на каликсареновата химия е от голямо значение каликсарените да съдържат различни функционални групи, с оглед лесното им модифициране и използване за изграждане на надмолекулни каликсаренови структури с определени свойства. С цел директното синтезиране на каликсарени с две различни функционални групи на р-място във фенолното ядро, проведехме серия експерименти върху съвместната кондензация на р-изопропенилфенол и р-фенолсулфонева

киселина при оптимизираните за р-фенолсулфоновата киселина реакционни условия, и с различни молни съотношения р-изопропенилфенол / р-фенолсулфоновата киселина: 20:80, 40:60, 50:50; 60:40 и 80:20. Получените продукти са утаени с ацетон и охарактеризирани чрез ГПХ и ВЕТХ.

От ГПХ хроматограмите дадени на **фигура 2.7** се установи, че с увеличаване на молното съдържание на р-изопропенилфенол в реакционната смес се увеличава молекулната маса на получаваните продукти. Те са с различен фракционен състав и за тяхното детайлно охарактеризиране са подложени на фракциониране чрез полупрепаративна течна хроматография. Получените фракции са анализирани отново чрез ГПХ и ВЕТХ хроматография, и УВ спектроскопия.



Фиг.2.7. ГПХ хроматограми на утаени с ацетон продукти, от циклизацията на р-изопропенилфенол и р-фенолсулфоновата киселина в среда на етиленгликол ($T = 140^{\circ}\text{C}$), при различни молни съотношения.

Получените от съвместната поликондензация и циклизация на р-изопропенилфенол и р-фенолсулфоновата киселина, при различните молни съотношения, утаени продукти са представени в **таблица 2.2**, а останалите във филтратата са представени в **таблица 2.3**.

Таблица 2.2.

Продукти получени при поликондензацията на р-изопропенилфенол и р-фенолсулфоновата киселина (р-ФСК), при различни молни съотношения (среда етиленгликол, температура 140°C) и утаени с ацетон.

р-ИПФ / р-ФСК	Вид цикличен продукт	Д* %	Вид хидроксиметиллов продукт	Д* %
20:80	р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен	34	монохидроксиметилиран димер на р-фенолсулфоновата киселина	34
	р-трисулфокаликс[3]арен	32		
40:60	р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен	55	монохидроксиметилиран димер на р-фенолсулфоновата киселина	33
	р-триизопропенил-моносулфокаликс[4]арен	12		
50:50	р-пентаизопропенил-моносулфокаликс[6]арен	26	дихидроксиметилиран димер на р-фенолсулфоновата киселина	26
	р-тетраизопропенил-моносулфокаликс[5]арен	23		
	р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен	25		
60:40	р-тетраизопропенил-сулфокаликс[5]арен	34	монохидроксиметилиран р-изопропенилфенол	33
	р-триизопропенил-моносулфокаликс[4]арен	33		
80:20	р-пентаизопропенил-моносулфокаликс[6]арен	33		
	р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен	33		
	р-диизопропенил-моносулфокаликс[3]арен	34		

Д* - процентно съдържание на съответния цикличен или линеен продукт

Таблица 2.3.

Продукти получени при циклизацията на р-изопропенилфенол и р-фенолсулфонова киселина (р-ФСК), при различни молни съотношения (среда етиленгликол, температура 140°C) и останали във филтрата след утаяването с ацетон.

Молно съотношение р-ИПФ / р-ФСК	Вид цикличен продукт	Д* %	Вид хидроксиметилов продукт	Д* %
20:80	р-трисулфокаликс[3]арен	33	димер на р-фенолсулфовата киселина	67
40:60	<u>р-диизопропенил- дисулфокаликс[4]арен</u>	37	дихидроксиметилиран димер на р-фенолсулфовата киселина	42
			монохидроксиметилирана р-фенолсулфонова киселина	21
50:50	р-трисулфокаликс[3]арен	22	дихидроксиметилиран димер на р-фенолсулфовата киселина	29
	<u>р-диизопропенил- дисулфокаликс[4]арен</u>	19	монохидроксиметилирана р-фенолсулфонова киселина	30
60:40	р-тетраизопропенил- моносулфокаликс[5]арен	24	дихидроксиметилиран димер на р-фенолсулфовата киселина	25
	р-триизопропенил- моносулфокаликс[4]арен	25	монохидроксиметилиран р-изопропенилфенол	26
80:20	р-тетраизопропенил- моносулфокаликс[5]арен	34	монохидроксиметилиран р-изопропенилфенол	33
	р-трисулфокаликс[3]арен	33		

Д* - процентно съдържание на съответния цикличен или линеен продукт

Установено бе, че добивът на циклични продукти нараства с нарастване на количеството р-изопропенилфенол в реакционната смес. Най-висок добив се наблюдава при съотношение 80:20 р-изопропенилфенол / р-фенолсулфонова киселина.

Установено бе, че при всички съотношения се получават смесени р-изопропенил-р-сулфокаликс[п]арени (*схема 2.2*) и хидроксиметилкови продукти.

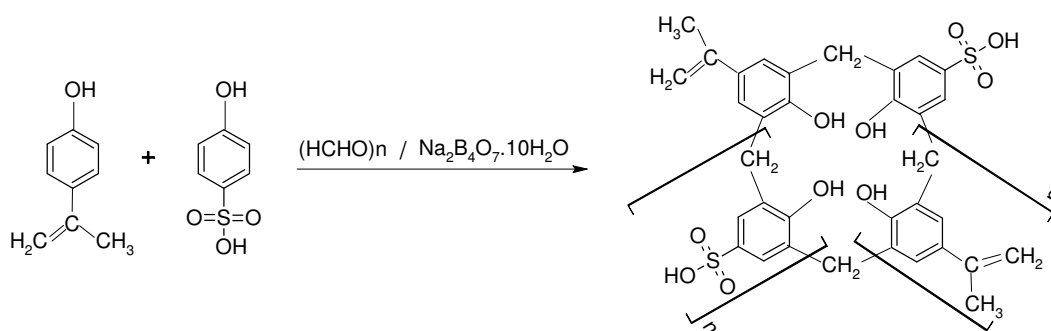
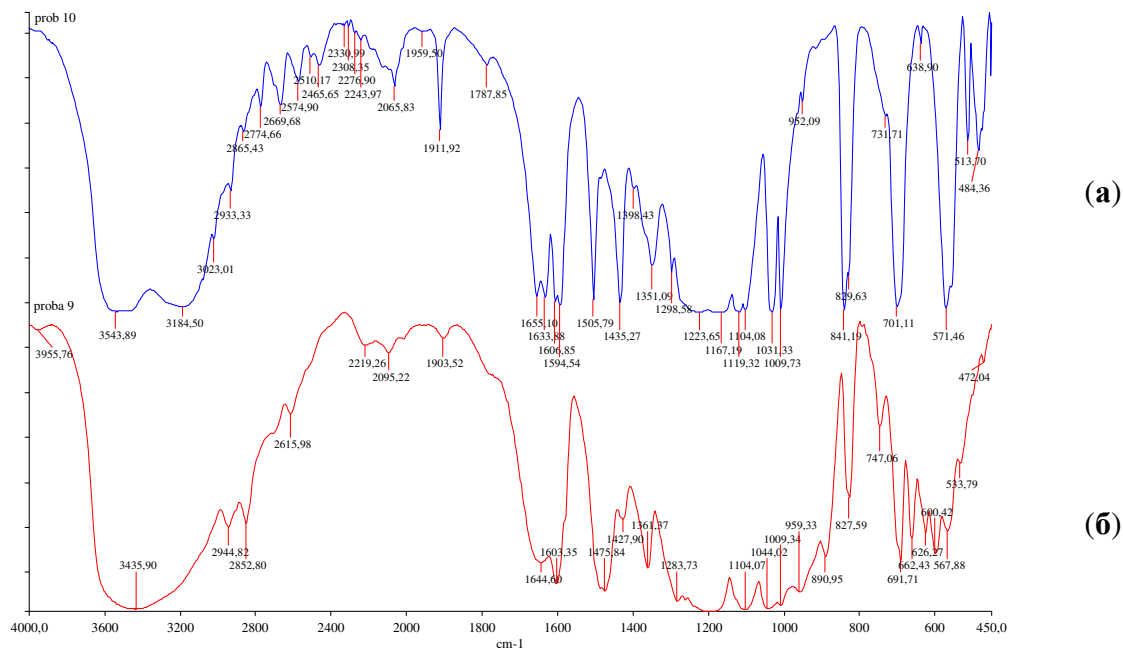


Схема 2.2. Принципна реакционна схема на протичащия процес на съвместна циклизация на р-фенолсулфонова киселина и р-изопропенилфенол.

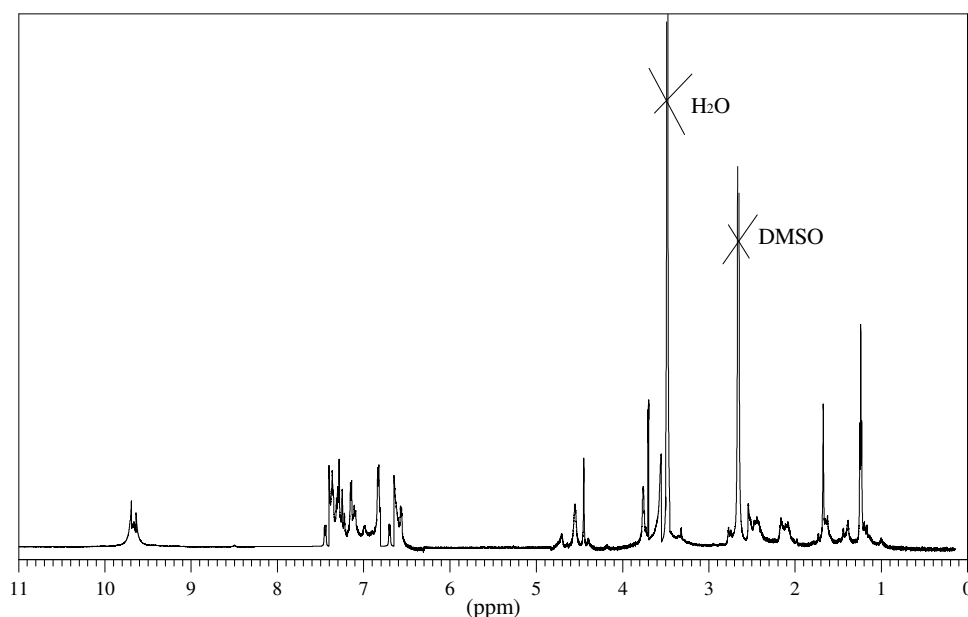
Опитите да се разделят различните циклични и линейни олигомерни продукти чрез фракционно утаяване не доведоха до изолиране на фракции с дефиниран състав. Успешно разделяне бе постигнато чрез високоефективна течна хроматография. Най-сполучлива елуираща система се оказа сместа метанол и воден буфер (0.02М дикалиев хидрогенфосфат, 0.006М дибутиламин с рН 7.2, коригиран с о-фосфорна киселина) в съотношение 65:35 (об./об.).

От данните за състава на получените циклични продукти, дадени в **таблица 2.2** и **2.3**, се вижда, че при повечето съотношения се получава р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен, който бе изолиран и охарактеризиран с ^1H ЯМР (**фиг.2.9**) и ИЧ спектроскопия (**фиг.2.8.а**).



Фиг.2.8. ИЧ спектър на: **а)** р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен и **б)** р-тетрасулфокаликс[4]арен

В ИЧ спектъра на р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арена се наблюдават следните характеристични ивици: при 3543 и 3184cm^{-1} две силно изразени и припокриващи се ивици дължащи се на О-Н групите от каликсареновата молекула; при 3023 , 2933 и 2865cm^{-1} за $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групи на р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арена; при 1633 ; 1606 и 1594cm^{-1} за ароматно ядро; при 1505cm^{-1} за $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ групи; при 1435cm^{-1} $\text{S}=\text{O}$; при 1351cm^{-1} се припокриват трептенията на $\text{Ar}-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ група; при 1223 и 1167cm^{-1} за ароматни $\text{C}-\text{OH}$ трептения; при 1119 , 1104 и 1031cm^{-1} трептения за заместено ароматно ядро; при 1009cm^{-1} ивица за $\text{S}-\text{O}$ от сулфо групата; при 841 и 829cm^{-1} за ароматни $\text{C}-\text{H}$ (meta); при 701cm^{-1} ивица за $\text{C}-\text{S}$ трептенията; при 571cm^{-1} трептения на р-заместено ароматно ядро и $-\text{CH}_2-$ група.



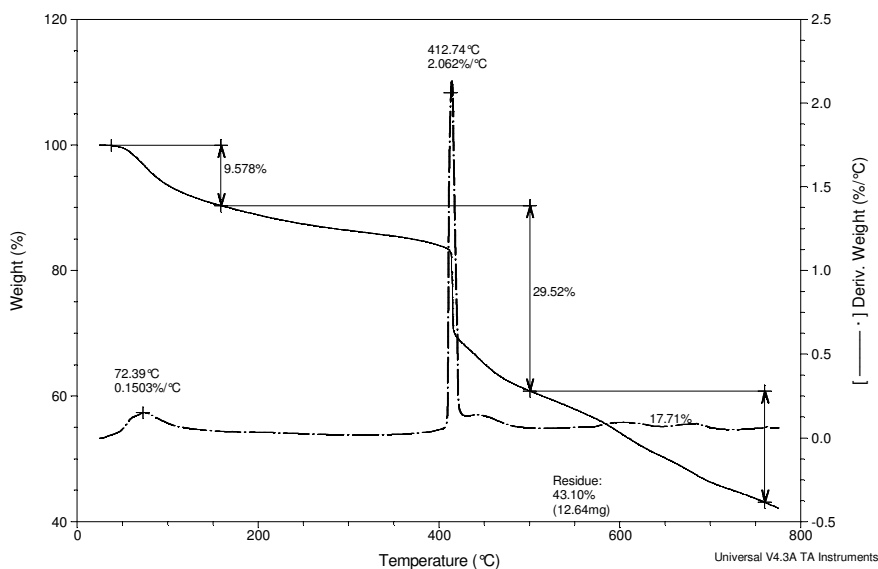
Фиг.2.9. ^1H ЯМР спектър на р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен.

В ^1H ЯМР спектъра (фиг.2.9) на р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арена се наблюдават характерните за каликсарените отмествания: при $\delta=9.55\div 9.8$ ppm (4H; Ar-OH); при $\delta=6.55\div 6.7$ ppm и $6.85\div 7.45$ ppm (m, 8H; Ar-H); при $\delta=3.6\div 3.8$ и 4.45 ppm (m, 8H; Ar-CH₂-Ar); при 4.75 ppm (s, 4H; C=CH₂); при $1.2, 1.4, 1.7$ ppm (m, 3H; C-CH₃) и при $2.15, 2.5$ (m, 3H; C-CH₃).

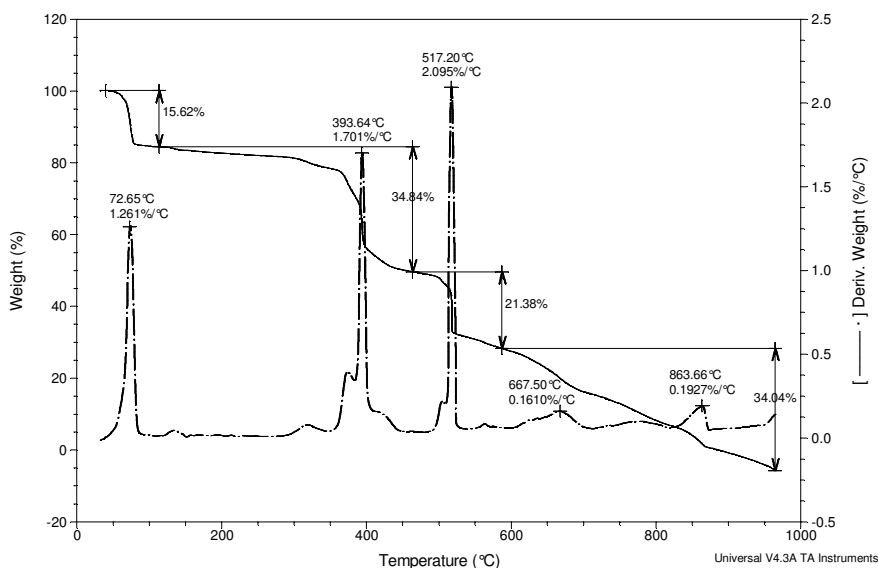
При проведени кинетични изследвания върху процеса на поликондензация и циклизация на р-изопропенилфенола и р-фенолсулфоновата киселина се установи, че циклични продукти се образуват още след първия час от началото на процеса, като количеството им нараства до петия час от началото на реакцията, след което то остава постоянно.

От изложените данни може да се направи извода, че е възможен процесът на поликондензация и циклизация между р-изопропенилфенол и р-фенолсулфоновата киселина. Получените продукти, независимо от вида на каликсареновия цикъл, са водоразтворими. Наличието на изопропенилова и сулфогрупа, на р-място във фенолното ядро, дава възможност за участието им в различни по тип реакции в среди нетипични за широко използваните р-трет-бутилкаликс[*n*]арени и техните деривати.

На фигури 2.10 и 2.11 са представени ТГА криви от изследване на термичната стабилност на р-сулфокаликс[4]арен и р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен. Термогравиметричният анализ е извършен при скорост на нагриване $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{минута}$ в азотна атмосфера (посредством TA Instrument TGA Q500 V6.7 Build 203).



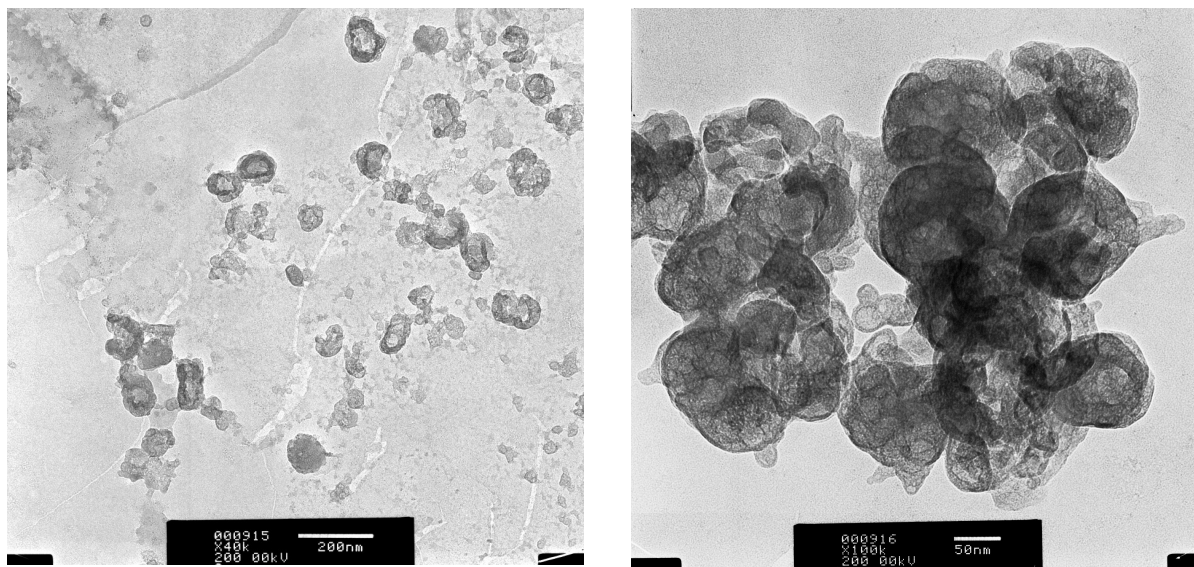
Фиг.2.10. ТГА крива на р-сулфокаликс[4]арен



Фиг.2.11. ТГА крива на р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен

Както се вижда от кривите, при 72 °C и при двата продукта става освобождаване на микрокапсулован разтворител, в случая ацетон и адсорбирана влага. При около 400°C пробите започват да деструктират - при 412.74 °C загубата на маса за р-сулфокаликс[4]арена е 29.52%, а при 393.64 °C за р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арена е 34.84%. Над 500 °C при р-сулфокаликс[4]арена и над 580 °C при р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арена протича плавно доразграждане на каликсарените, съответно с 17.71% и 34.04% загуба на маса. При р-сулфокаликс[4]арена остава голям остатък - 43.10%, дължащ се на неорганичен остатък или омрежен продукт, който се е получил, тъй като в азотната среда не е могъл да се окисли и изгори.

На **фигура 2.12** са представени TEM изображения на р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арен. Снимките показват приличащи на пръстен глобулоподобни структури, които каликсарените изграждат.



Фиг.2.12. TEM изображения на р-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арени при две различни увеличения, направени с HRTEM JEOL JEM2100.

3. Модифициране на р-изопропенилкаликс[n]арени с дикарбоксилни киселини

Един от възможните начини за селективна промяна на структурата и свойствата на р-изопропенилкаликс[n]арените е модификация по двойната връзка на изопропениловия радикал чрез присъединителни реакции.

В предишни наши изследвания бе установена възможността за електрофилно присъединяване на полиетиленгликоли с различна молекулна маса към смес от р-изопропенилкаликс[n]арени, катализирано с киселини.

Целта на тази част от дисертационната работа е модифициране на р-изопропенилкаликс[n]арените по горна рамка чрез присъединяване на карбоксилни съединения под действието на различни катализатори. Тук са представени резултатите от систематизирани изследвания върху взаимодействието на изолирани като самостоятелен продукт р-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арен с дикарбоксилни киселини.

В нашите експерименти изследвахме възможността за протичане на тези присъединителни реакции по два различни механизма – електрофилен и свободно радикалов.

Електрофилните присъединителни реакции се катализират под действието на киселини. Протон от киселината действа като електрофилен агент (*схема 3.1*), който разкъсва хетеролитично двойната връзка на изопропениловия радикал и води до образуването на стабилен третичен карбокатион, който е много реактивоспособен. В следващия етап от реакцията той взаимодейства бързо с нуклеофил какъвто в случая се явява карбоксилната киселина.

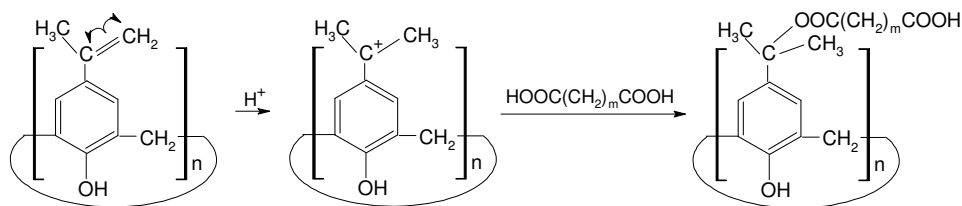


Схема 3.1

Присъединителните реакции могат да протекат и по свободно радикалов механизъм при инициране на реакцията с пероксиди.

Предлагаме следния механизъм за присъединяване на дикарбоксилните киселини при инициране на реакцията с водороден пероксид (*схема 3.2*).

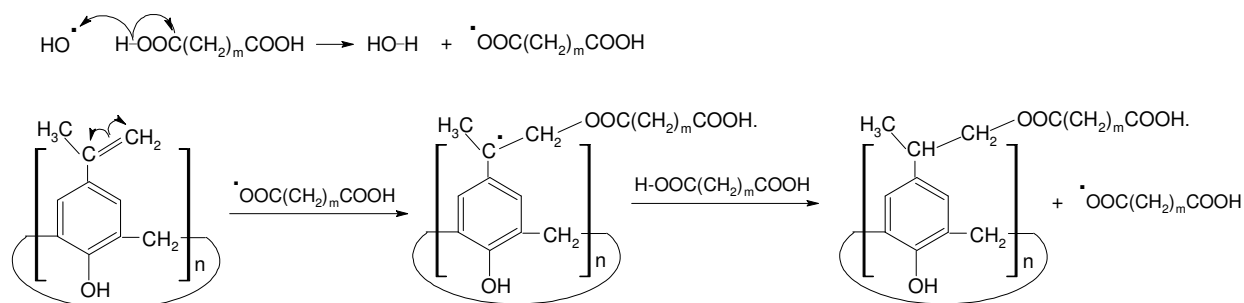
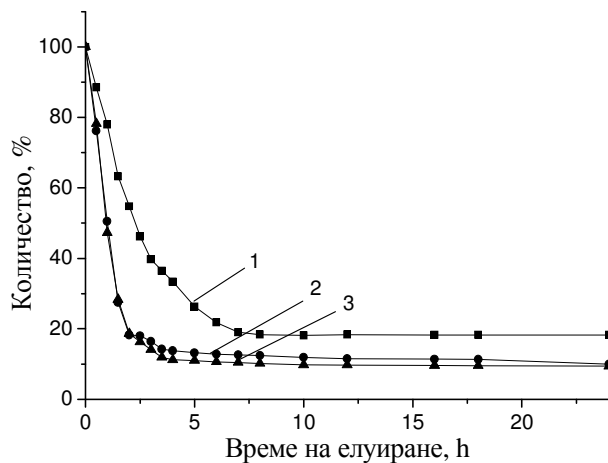


Схема 3.2

При опитите за присъединяване по електрофилен механизъм като електрофилни агенти (катализатори) са използвани различни по тип киселини – оцетна, солна, азотна и сярна киселина, в концентрация 2 mol% спрямо елементарното изопропенилфенолформалдехидно звено. За присъединителните реакции като моделен нуклеофил се спряхме на адипинова киселина ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$). За реакционна среда бе използвана смес етанол/вода в обемно отношение 95:5. За да осигурим възможност за пълно модифициране на р-изопропенилкаликсарените, изходните вещества са в съотношение 1mol р-изопропенилфенолформалдехидно звено към 1.2 mol адипинова киселина (в 20%-ен излишък спрямо елементарното ароматно ядро в каликсареновата структура). Реакцията бе проведена в продължение на 6 часа при температура на кипене на средата (около 78 °C).

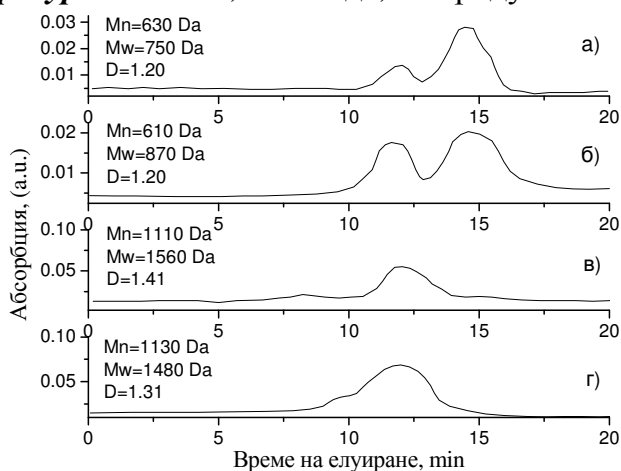
За да се изследва дали големината на каликсареновия цикъл влияе върху ефективността на реакцията, беше проведено паралелно модифициране на р-изопропенилкаликс[4]арен и р-изопропенилкаликс[8]арен.

Първоначално беше изследвано влиянието на реакционното време върху състава на получаваните продукти. За хода на реакцията се съдеше по изчерпването на нуклеофилния агент (адипинова киселина) чрез ВЕТХ. Зависимостта на количеството свободна адипинова киселина в реакционната маса от времето е дадена на *фигура 3.1*, крива 1. От хода на зависимостта се вижда, че след 6^{-ия} час не се забелязва съществена промяна, поради което в следващите изследвания това реакционно време е взето като оптимално.

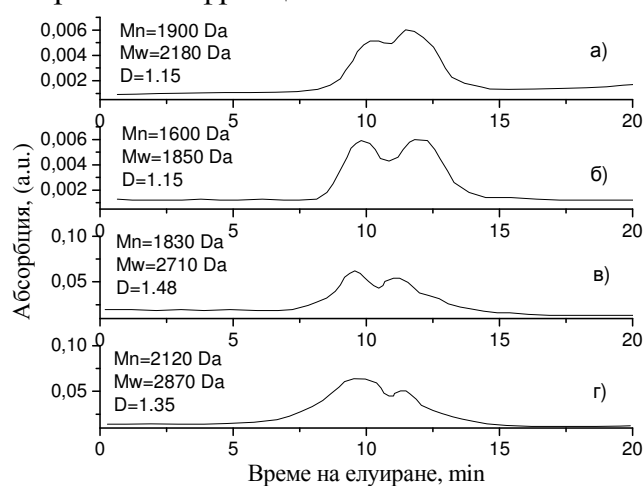


Фиг.3.1. Зависимост между количеството на свободната дикарбоксилна киселина и реакционното време, крива 1 и 2 – адипинова киселина, 3 – себацинова киселина

Получените продукти от взаимодействието на р-изопропенилкаликс[4]арен и р-изопропенилкаликс[8]арен с адипинова киселина бяха анализирани чрез ГПХ. От получените данни и изчислените молекулно-масови характеристики, дадени на **фигура 3.2** и **3.3**, се вижда, че продуктите имат различен фракционен състав.

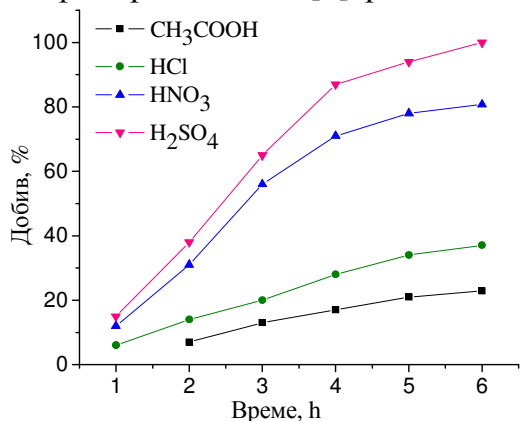


Фиг.3.2. ГПХ хроматограми на модифициран с адипинова киселина р-изопропенилкаликс[4]арен при катализатор: **а)** оцетна; **б)** солна; **в)** азотна и **г)** сярна киселина.



Фиг.3.3. ГПХ хроматограми на модифициран с адипинова киселина р-изопропенилкаликс[8]арен при катализатор: **а)** оцетна; **б)** солна; **в)** азотна и **г)** сярна киселина.

При проведените изследвания се установи, че при реакционно време 6 часа, при различните катализатори се достига до съответното количество модифициран р-изопропенилкаликс[4]арен (**фиг.3.4**). Още на 4-я час при катализатор сярна киселина се получава 87 % заместен каликс[4]арен, който на 5-я час нараства до 94 %, а на 6-я до 100% модифициран продукт. След 6-я час не настъпва промяна в добива на напълно модифицирани каликс[4]арени.



Фиг.3.4. Влияние на реакционното време върху добива на тетразаместения р-изопропенилкаликс[4]арен.

За по-детайлното им охарактеризиране получените модифицирани продукти на р-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арена бяха разделени чрез полупрепаративна течна хроматография и получените фракции бяха анализирани чрез ГПХ, ^1H ЯМР, ИЧ и мас-спектрометрия (MALDI-TOFF).

Изчислените от ГПХ средно-масови молекулни маси и добивът на фракционираните продукти са дадени в **таблица 3.1**.

Таблица 3.1

Молекулни маси и добив (в %) на изолирани фракционирани продукти от модифицирани с адипинова киселина р-изопропенилкаликс[4]арен и р-изопропенилкаликс-[8]арен при различни електрофилни агенти.

Състав на изолирани модифицирани продукти от:	Мол. маса, в Da	Добив (в %) при електрофилен агент:			
		Оцетна киселина	Солна киселина	Азотна киселина	Сярна киселина
р-изопропенилкаликс[4]арен	580	77,13	60.33	19.22	-
	1180	22,87	37,08	65.76	75.52
	2600	-	-	-	24.48
	4600	-	-	15.02	-
р-изопропенилкаликс[8]арен	1180	15.59	14.13	13.18	12.58
	1460	53.76	43.85	14.74	11.22
	2380	20.78	-	17.42	-
	2800	-	42.02	-	41.54
	3200	9.57	-	54.95	-
	7800	-	-	-	34.66

За изолираните модифицирани р-изопропенилкаликс[4]аренови продукти, с молекулна маса около 1200 Da, се установи следното:

- в мас-спектрите (MALDI-TOFF) се наблюдава основен положителен йон с маса 1192,8 ($\text{M} + \text{Na}^+$) Da;

- в ИЧ спектрите не се наблюдават характерните за двойната връзка в изопропениловата група ивици при 1656 cm^{-1} , а се наблюдават ивици при 1730-1754 и 1792 cm^{-1} , характерни за C=O връзката в карбоксилната група, както и по-интензивна ивица при 770.93 cm^{-1} за $-\text{CH}_2-$ групи;

- в ^1H ЯМР спектрите липсват характерните сигнали при 4.47÷4.65 ppm ($>\text{C}=\text{CH}_2$) за протоните на двойната връзка, а се появява мултиплет при 2.6÷2.67 ppm ($-\text{OOC}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{COOH}$) за метиленовите протони до образувалата се естерна връзка и до карбоксилната група. При 1.9 ppm се наблюдава сигнал за $-\text{CH}_2-$ от въглеводородната верига на присъединената адипиновата киселина, а при 12.4 ppm синглет за протоните от карбоксилната група ($-\text{COOH}$).

Всичко това ни даде основание да отнесем тези продукти като тетрамоифицирани р-изопропенилкаликс[4]арени (изчислена маса 1169Da).

Следователно при тези реакционни условия реакцията протича до пълно и частично модифициране на р-изопропенилкаликс[4]арена. Основно се получават тетразаместени производни като тяхното количество зависи от ефективността на електрофилния агент в реда: оцетна < солна < азотна < сярна киселина.

От модифицираните р-изопропенилкаликс[8]арени са изолирани две основни фракции с молекулна маса около 1460 Da (I) и 2380 Da (II). Те кореспондират с наблюдаваните в мас-спектрите основни йони – 1483 ($\text{M} + \text{Na}^+$) Da и 2359 ($\text{M} + \text{Na}^+$) Da. Докато в ИЧ спектъра на продукт (I) се наблюдава, макар и с по-нисък интензитет и отместена към 1663 cm^{-1} , ивица характерна за двойната връзка на изопропениловата група ($>\text{C}=\text{CH}_2$), то в (II) тя е напълно изчезнала. В ИЧ спектъра на (I) се наблюдават

ивици при $1726\text{--}1750$ и 1790 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и при 770 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$). В ИЧ спектъра на (II) ивицата характерна за $>\text{C}=\text{CH}_2$ група при 1655 cm^{-1} липсва. Появяват се ивици при $1728\text{--}1751$ и 1791.4 cm^{-1} характерни за $\text{C}=\text{O}$ на COOH група. Ивицата за $-\text{CH}_2-$ групи при 772.25 cm^{-1} е доста по-интензивна в сравнение с тази при 751 и 732 cm^{-1} за $-\text{CH}_2-$ групи в спектъра на немодифицирания р-изопропенилкаликс[8]арен.

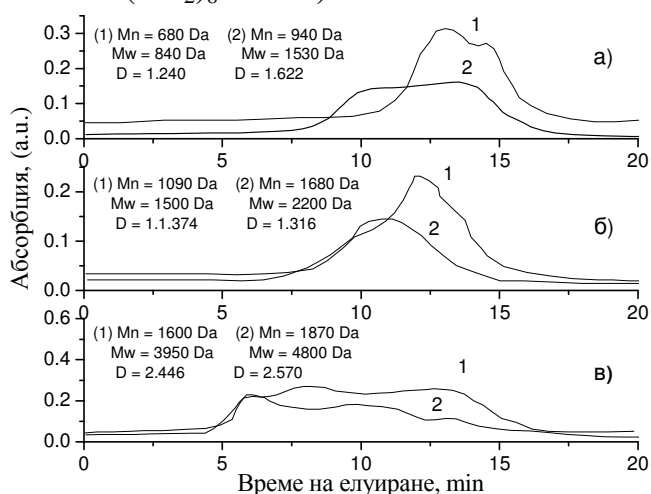
В ^1H ЯМР спектъра на (I) присъстват както сигнал за протоните на двойната $>\text{C}=\text{CH}_2$ връзка при 4.6 ppm така и сигнали при 2.7 , 2.1 и 12.54 ppm съответно за $-\text{CH}_2-$ ($-\text{OOC}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{COOH}$) и $-\text{CH}_2-$, $-\text{COOH}$ групи, докато в ^1H ЯМР спектъра на (II) липсва мултиплет при $4.6\div 4.7\text{ ppm}$, а се появяват сигнали при $2.65\div 2.7\text{ ppm}$ ($-\text{OOC}-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 2 ppm ($-\text{CH}_2-$), и синглет при 12.5 ($-\text{COOH}$).

Следователно модификацията на р-изопропенилкаликс[8]арена с адипинова киселина протича до получаването на тези два основни продукта, които могат да бъдат отнесени като ди- и октазаместени р-изопропенилкаликс[8]арени. Тяхното количество също зависи от ефективността на електрофилния агент.

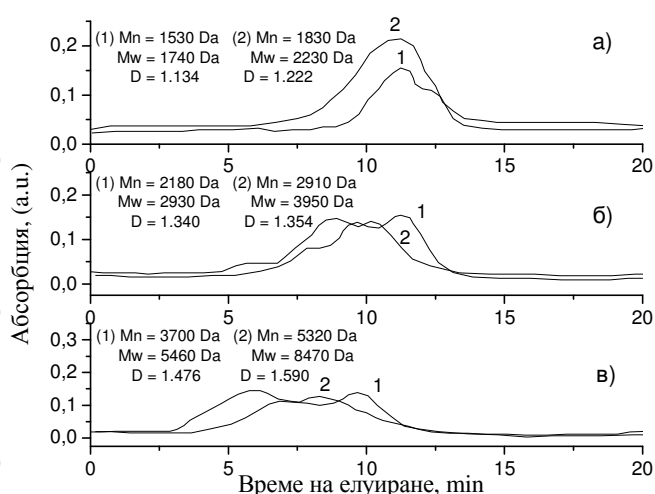
Както се вижда от данните за реакционните продукти (*фиг.3.2* и *фиг.3.3*), както и от изолираните фракции (*таблица 3.1*), модифицираните с адипинова киселина р-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арен съдържат и продукти с по-висока молекулна маса от очакваната. Вероятно след изчерпване на възможността за присъединителни реакции в дадена каликсаренова молекула се активират някои от свободните карбоксилни групи на модифицираната каликсаренова структура. В този случай модифицираните вече каликсарени, чрез карбоксилните групи на присъединените им адипинови киселини играят ролята на нуклеофил и се присъединяват към активирани изопропенилови групи на съседни каликсаренови молекули или реагират помежду си.

Изследване на присъединителните реакции по свободно радикалов механизъм

При модификацията по свободно радикалов механизъм като инициатор бе използван водороден пероксид ($2\text{ mol } \%$), при молни съотношения на компонентите аналогични на тези при реакциите по електрофилен механизъм. За да се проследи влиянието както на големината на каликсареновия цикъл, така и на дължината на присъединяваната верига бяха проведени паралелни опити за модификация на р-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арен с адипинова и декандиолова (себаценова - $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) киселина.



Фиг.3.5. ГПХ хроматограми и молекулно-масови характеристики на модифициран р-изопропенилкаликс[4]арен с адипинова (1) и себаценова (2) киселина при реакционно време: а) 2 часа; б) 4 часа и в) 8 часа



Фиг.3.6. ГПХ хроматограми и молекулно-масови характеристики на модифициран р-изопропенилкаликс[8]арен с адипинова (1) и себаценова (2) киселина при реакционно време: а) 2 часа; б) 4 часа и в) 8 часа

Влиянието на реакционното време беше проследено до 24 часа, като за хода на реакцията се съдеше както по изчерпването на дикарбоксилната киселина (*фиг.3.1*, криви 2 и 3), така и по промяната на молекулната маса и молекулно-масовите характеристики (*фиг.3.5* и *фиг.3.6*) на получените продукти.

Внимателният анализ на изолираните от реакционните смеси фракции (получени чрез полупрепаративна течна хроматография) показва, че реакцията по радикалов механизъм протича с получаването на продукти не само с максимално възможно присъединени дикарбоксилни киселини към двойните връзки, но и на продукти с различна степен на присъединяване (*таблица 3.2*).

Таблица 3.2

Молекулно-масови характеристики и добив на изолирани фракционни продукти от модификацията на **а)** р-изопропенилкаликс[4]арен и **б)** р-изопропенилкаликс[8]арен с адипинова и себацинова киселина при инициатор H_2O_2 и различно реакционно време.

Реакционно време, часове	Продукт	Фракция	Молекулно-масови характеристики и добив (в %) на продукти модифицирани с адипинова киселина				Молекулно-масови характеристики и добив (в %) на продукти модифицирани със себацинова киселина			
			Добив, %	Mn, Da	Mw, Da	D	Добив, %	Mn, Da	Mw, Da	D
2	а	1	43,45	560	580	1,03	-	-	-	-
		2	22,56	950	1000	1,05	60,60	890	930	1,04
		3	33,99	1046	1156	1,10	39,40	2050	2410	1,18
2	б	1	10,65	1060	1080	1,02				
		2	27,60	1580	1590	1,01	86,31	1450	1530	1,06
		3	61,75	1680	1850	1,10	13,69	2350	3110	1,32
4	а	1	9,31	910	1052	1,15	39,97	1200	1260	1,05
		2	56,58	1168	1196	1,02	49,16	1934	2398	1,23
		3	34,11	2075	2436	1,17	10,87	4390	5220	1,26
4	б	1	5,78	1130	1160	1,03	-	-	-	-
		2	36,44	1590	1660	1,05	34,29	2010	2190	1,07
		3	36,97	2270	2930	1,06	59,00	3860	4340	1,12
		4	20,81	5020	5460	1,09	6,71	10760	11260	1,05
8	а	1	48,41	1130	1180	1,04	26,78	1200	1255	1,05
		2	0,45	4170	4250	1,02	36,48	2930	3170	1,08
		4	13,08	6060	6900	1,14	8,35	5640	5920	1,05
		4	8,06	10520	10660	1,04	28,38	9610	10350	1,08
8	б	1	32,88	2480	2720	1,48	32,75	2800	4080	1,46
		2	67,12	5660	7910	1,39	19,82	4440	4990	1,12
		3					8,48	8800	10030	1,14
		4					38,95	12290	14640	1,19

В ИЧ и ^1H ЯМР спектрите на част от изолираните фракции се наблюдават характерните ивици и сигнали за двойната връзка $>\text{C}=\text{CH}_2$ независимо от по-високата степен на изчерпване на дикарбоксилната киселина (**фиг.3.1**, криви 2 и 3) спрямо електрофилния механизъм (**фиг.3.1**, крива 1). Въпреки че хода на зависимостите на изчерпване на адипиновата (**фиг.3.1**, крива 2) и себациновата (**фиг.3.1**, крива 3) киселина са аналогични, получените крайни продукти се различават по степента на заместване. Модификацията на р-изопропенилкаликс[4]арена с адипинова киселина още на 2^{-я} час води до фракции с три- (22.56%) и тетразаместени (33.99%) производни, докато със себацинова киселина се получава основно монозаместено (60.6%) производно. При р-изопропенилкаликс[8]арена, подобно на реакцията по електрофилен механизъм, се получават главно ди- и октазаместени производни, независимо от използваната дикарбоксилна киселина. Характерните ивици и сигнали в ИЧ и ЯМР спектрите на напълно модифицираните каликсарени са дадени в **таблица 3.3** и **3.4**.

Таблица 3.3

Характеристични ивици в ИЧ спектрите на напълно модифицирани: **а)** р-изопропенилкаликс[4]арен и **б)** р-изопропенилкаликс[8]арен: с адипинова и себацинова киселина.

Съединение	ν OH	$>\text{Ar}<$	C-O	C-C	C=C ν ar	$-\text{CH}_3$	C-H	$-\text{CH}_2-$	ν COOH C=O
а) с адипинова киселина	3368.4	887.6 826.3	1243.8	1177.3	1611.2	1384.45- 1361.56 doublet	2870.8- 2927.73	770.93	1730-1754 1792
а) със себацинова киселина	3368.3	888.1 826.9	1243.1	1176.4	1611.1	1384.52- 1361.50 doublet	2871- 2927.67	773.78	1730-1755 1793
б) с адипинова киселина	3369.4	889.9 827.4	1243.6	1172.7	1611.1	1361.2	2871.21 - 2927.96	772.2	1728-1751 1791.4
б) със себацинова киселина	3369.3	890.1 828.1	1243.2	1170.4	1610.9	1361.5	2871.45 -2928	775.5	1729-1753 1792

Таблица 3.4

Сигнали в ^1H ЯМР спектрите на напълно модифициран **а)** р-изопропенилкаликс[4]арен, **б)** р-изопропенилкаликс[8]арен с адипинова и себацинова киселина.

Съединение	OH	Ar-H	ArCH_2Ar	CH_3	CH_2OOC	CH	CH_2	CH_2	COOH
а) с адипинова киселина	9.25	6.67÷7.1	4.4÷4.45 3.45÷3.5	1.05	4.85÷4.93	2.88	2.60÷2.67	1.9	12.4
а) със себацинова киселина	9.25	6.66÷7.05	4.4÷4.46 3.44÷3.5	1.0	4.72÷4.84	2.94	2.59÷2.65	1.8	12.3
б) с адипинова киселина	9.23	6.7	4.43 ax 3.48 eq	1.10	4.85÷5	2.9	2.65÷2.7	2	12.5
б) със себацинова киселина	9.23	6.7	4.44 ax 3.48 eq	1.05	4.81÷4.95	2.92	2.59÷2.68	1.95	12.45

След 6^{-я} час, подобно на електрофилното присъединяване, се наблюдават и фракции с по-висока молекулна маса. Наличието на тези фракции най-вероятно се дължи на възможността за сравнително лесното образуване на макрорадикали от заместени продукти и присъединяването им към съседни каликсаренови молекули. Тясното молекулно-масово разпределение на изолираните фракции дава основание да

се предположи, че получените продукти, съдържащи каликсаренови структури са основно с линеен или слабо разклонен строеж.

Сравнявайки получените данни за модифицираните продукти се налага извода, че и по електрофилен и по свободно радикалов механизъм се достига до напълно заместени р-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арени.

4. Получаване и охарактеризиране на р-изопропенил-каликсаренстиренови полимери

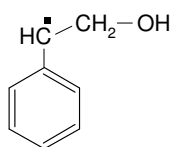
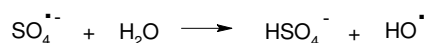
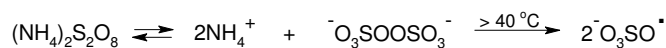
р-Изопропенилкаликс[п]арените могат да бъдат подходящи изграждащи звена („блокове“) за дизайн и синтез на нови полимери. Двойната връзка в молекулата им дава възможност да участват освен в присъединителни и в полимеризационни реакции по радикалов механизъм. За нас представляваше интерес да бъде изучена съвместната полимеризация на р-изопропенилкаликс[8]арен и стирен.

Както е известно, полимеризационните процеси на стирена в блок, емулсия и суспензия са добре изучени и широко използвани, докато полимеризацията му в разтвор не е намерила голямо приложение тъй като получаваният полимер има сравнително неголяма молекулна маса. Въпреки че полимеризацията на стирен в разтвор не води до високо молекулни продукти, а само до олигомерни, ние избрахме полимеризация в разтвор поради лесния температурен и кинетичен контрол върху протичането на реакцията, тъй като подобни експерименти с р-изопропенилкаликс[п]арени се провеждат за първи път.

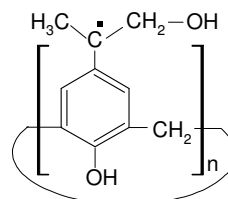
Уникалната структура на р-изопропенилкаликс[п]арените, която съдържа двойни връзки, ни даде основание да предположим, че при използване на традиционни за стирена инициатори би протекла полимеризационна реакция с включване на каликсаренови структури в макроверигата. Поради възможността за реагиране на един или няколко изопропенилови фрагмента от каликсареновата молекула, може да се очаква изграждане на линеен олигомер или пространствена структура и сравнително висока полидисперсност на получаваните продукти.

За целта избрахме амониев персулфат, неорганично съединение, което е типичен инициатор за полимеризацията на стирен - разтворим е във вода, а не се разтваря в мономерите. Изследванията с него са проведени при молно съотношение на мономерите р-изопропенилкаликс[8]арен и стирен 20:80 (реакционно време 8h, температура 85°C, реакционна среда диоксан/вода 2:1 и амониев персулфат 2 mol%/mol мономерен компонент).

Амониевият персулфат се разпада на свободни радикали (*схема 4.1*) и инициира радикалова полимеризация с образуването на стиренови радикали (структура **I**) и макрорадикали на р-изопропенилкаликс[8]арена (структура **II**), които най-вероятно имат различна активност.



(I)



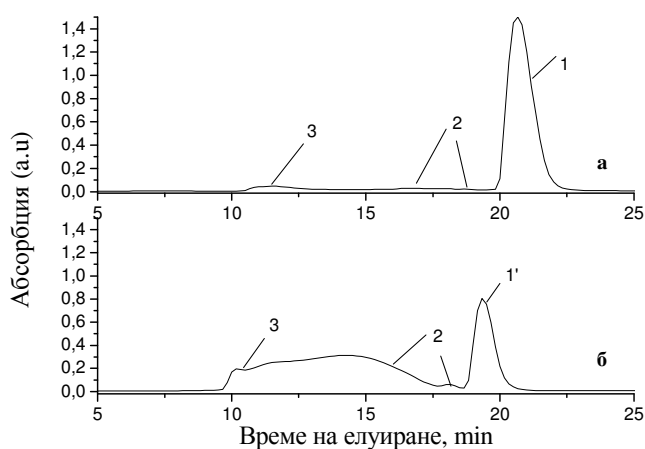
(II)

Схема 4.1.

Може да се приеме, че инициирането с амониев персулфат генерира по-голямо количество стиренови радикали в началния стадий на съполимеризацията. След това атаката на стиреновите радикали към каликсареновите молекули води до образуването на р-изопропенилкаликсаренови макрорадикали, които се присъединяват към стиренов мономер и се формира нарастващ смесен радикал.

Продуктът получен при съполимеризацията е сравнен с продукт получен при хомополимеризацията на стирен при същите условия. Основните характеристики на получените продукти са дадени в **таблица 4.1**.

На **фигура 4.1** са представени ГПХ хроматограми на продуктите получени при хомополимеризацията на стирен и от съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен. ГПХ кривата от хроматограмата на продукта получен при хомополимеризацията на стирена е полимодална (**фиг.4.1.а**). На високомолекулния продукт - пик 3 отговаря молекулна маса 12 000 Da. Пик 2 съответства на олигомерен продукт с молекулна маса около 300-400 Da и е в пренебрежимо малко количество. Нераагиралният стирен (1) е около 60%.



Фиг.4.1. ГПХ хроматограми на продукти от а) хомополимеризацията на стирен и б) от съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен, проведени в среда диоксан / вода с инициатор амониев персулфат 2mol%: 1-мономерна част, 1'-нискомолекулен продукт; 2-олигомерна част; 3-полимерна част.

На ГПХ хроматограмата на съполимера (**фиг.4.1.б**) се наблюдават фракции на полимерни продукти (пик 3 и 2) в значително по-голямо количество отколкото при хомополимера. Молекулната маса на полимерния продукт - пик 3 е 43 000 Da. На ГПХ хроматограмата се наблюдава отсъствие на пикове отговарящи на молекулните маси на мономерите: р-изопропенилкаликс[8]арен и стирен. Резултатите предполагат, че при съполимеризационния процес конверсията на стирен и р-изопропенилкаликс[8]арен е почти пълна. Наблюдава се единствено наличие на нискомолекулни продукти на стирена (1') с молекулна маса 200 Da. Това показва, че се образуват полимери съдържащи каликсаренови структури.

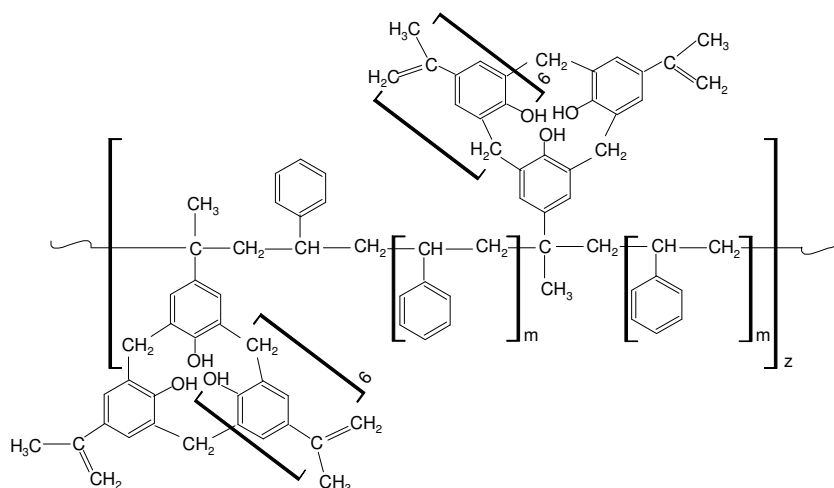
Таблица 4.1.

Основни характеристики на получените продукти от хомополимеризацията на стирен и съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен в молно съотношение 20:80, при концентрация на мономерите 1.07 mol/l, и количество инициатор 2 mol%.

Мономери:	Високомолекулна фракция		Олигомерна фракция	
	Mw, Da	количество, %	Mw, Da	количество, %
стирен	12000	3.6	300-400	35.6
			мономер	60.8
стирен и р-изопропенилкаликс[8]арен	43000	70.0	200-400	3.4
			1400-2000	26.6
			мономери	-

От данните представени в **таблица 4.1** се вижда, че съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен, проведена при така подобрите реакционни условия, води до получаване на високомолекулен продукт с добър добив (70%). При хомополимеризацията на стирен, при същите условия, се получават олигомерни продукти с ~ 40% добив, докато р-изопропенилкаликс[8]арена едва полимеризира (добив 0.08 %).

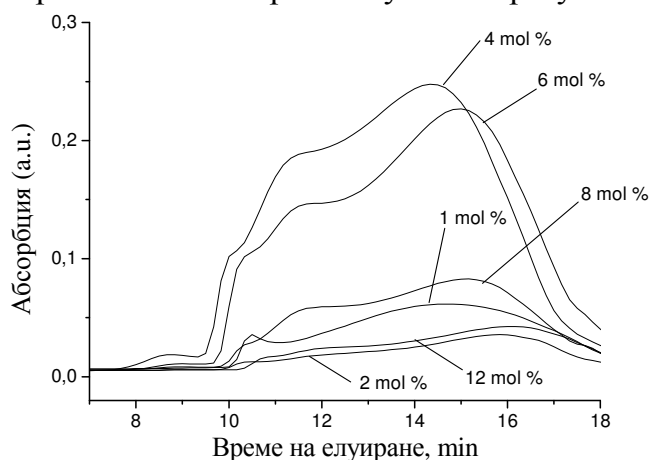
Предполагамата структура на получения съполимер е представена на **фигура 4.2**. Най-вероятно изопропениловите групи от елементарното звено на каликсареновата молекула, които конформационно са разположени навън от кавитационния пръстен, се включват в изграждането на полимерната верига.



Фиг.4.2. Вероятна структура на р-изопропенилкаликсаренстиреновата верига ($m=1\div 10$).

Влиянието на количеството инициатор амониев персулфат върху съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен бе изследвано в границите от 0.5 до 12 mol% / mol мономерен компонент. Експериментите са проведени при константно молно съотношение р-изопропенилкаликсарен / стирен = 20:80 и константна обща мономерна концентрация 1.07 mol/l.

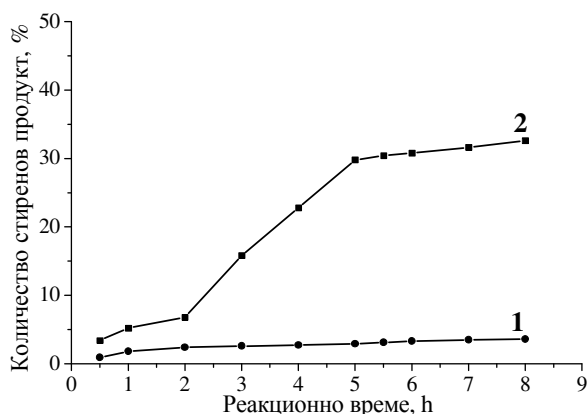
Ефектът от количеството на инициатора върху съполимеризацията бе проследен чрез ГПХ анализ на получаващите се продукти. Установи се, че увеличаването на концентрацията на инициатора над 4 mol% води преимуществено до образуването на стиренови олигомери. Получените резултати са илюстрирани с **фигура 4.3**.



Фиг.4.3. ГПХ хроматограми показващи влиянието на количеството инициатор амониев персулфат върху получаваните продукти от съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен, при молно съотношение 20:80, в среда диоксан / вода и температура 85°C.

Тъй като, при увеличаване на количеството инициатор над 4 mol% не се получават продукти с по-висока молекулна маса (**фиг.4.3**), следващите изследвания са проведени при концентрация на инициатора 4 mol%. За сравнение, при тази концентрация на инициатора и при установените реакционни условия отново са

проведени експерименти върху хомополимеризацията на стирена. Оказа се, че промяната на концентрацията на амониевия персулфат от 2 на 4 mol% няма съществен ефект върху количеството на получаващите се полимерни и олигомерни продукти. Получени са полимерни и олигомерни продукти с молекулни маси аналогични на тези при хомополимеризацията му с 2 mol% инициатор. Тяхното съотношение зависи от продължителността на процеса като преобладава олигомерната част. Количествените зависимости на стиреновите продукти от реакционното време са представени на **фигура 4.4**.

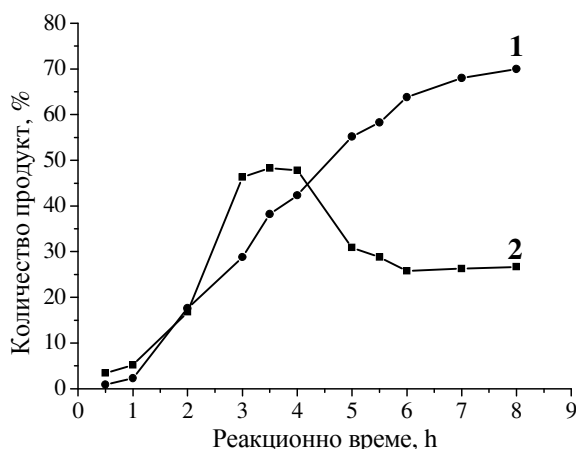


Фиг.4.4. Зависимост на количеството полимерен (1) и олигомерен (2) продукт от реакционното време при хомополимеризация на стирен, при 4 mol% инициатор амониев персулфат в среда диоксан / вода.

Опитите за хомополимеризация на р-изопропенилкаликс[8]арен при същите реакционни условия бяха неуспешни. ГПХ анализът, на проби извадени от полимеризационната смес по време на процеса, показва че молекулната маса не се променя при различното реакционно време. Това е доказателство, че при подбраните реакционни условия хомополимеризация на “макромономера” не протича.

Количеството на получаваните високомолекулни и олигомерни фракции при съполимеризацията на стирена с р-изопропенилкаликсарен като зависимост от времето е представено на **фигура 4.5**.

Фигура 4.4 показва, че по време на хомополимеризацията на стирена количеството на олигомерната фракция нараства до към 5^{-я} час. В същото време количеството на полимерната фракция остава малко. Доста различни са резултатите получени по време на съполимеризацията на стирена с р-изопропенилкаликс[8]арена (**фиг.4.5**). **Фигура 4.5** показва, че през първите 3 часа, количеството на олигомерните и на високомолекулните продукти нараства, но след 4^{-я} час количеството на олигомерните продукти значително намалява.

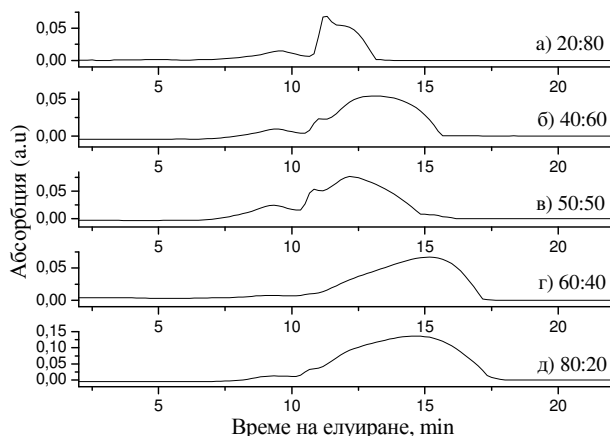


Фиг.4.5. Зависимост на количеството (1) полимерна фракция и (2) олигомерна фракция от реакционното време при съполимеризация на р-изопропенилкаликсарен със стирен при молно съотношение 20:80. Концентрация на мономерите 1.07 mol/l; и концентрация на инициатора - 4 mol%.

Може да се предположи, че след изчерпването на мономерите през първоначалния етап на полимеризационния процес олигомерните продукти започват да реагират помежду си и поради това количеството на високомолекулните продукти се увеличава.

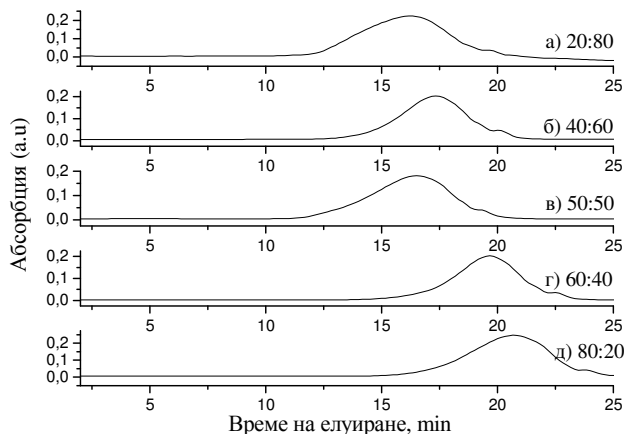
Изследване на съполимеризацията при различни молни съотношения на мономерите

Изследвана бе съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен при различни молни съотношения на изходното количество на мономерите 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 и 80:20. Съполимеризацията е проведена при температура 85 °С и реакционно време 8 часа. Реакционната смес се утаява с метанол. От нея са отделени два продукта – високомолекулен (*фиг.4.6*), утаен с метанола и нискомолекулен (*фиг.4.7*), оставащ разтворен в метанола.



Фиг.4.6. Гел-хроматограми на високомолекулените продукти получени от съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен проведена при 4 mol% инициатор амониев персулфат в среда диоксан / вода при молно съотношение на мономерите: **а)** 20:80; **б)** 40:60; **в)** 50:50; **г)** 60:40; **д)** 80:20.

Неразтворимата в метанола фракция условно бе наречена „високомолекулна”. Гел-хроматограмите показват, че във високомолекуления продукт се съдържат основно фракции с молекулни маси около 80 000, 20 000 и 7000 Da, докато нискомолекуленият съдържа олигомери с молекулни маси в границите 400 - 3500 Da. В *таблица 4.2* са представени данните за добива и общата молекулна маса на получените продукти при различните молни съотношения на мономерите.



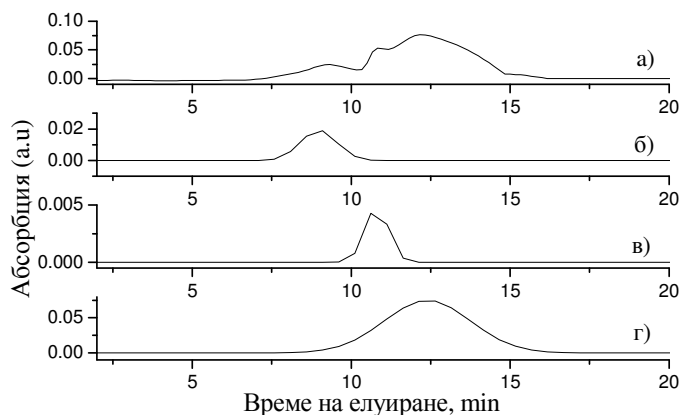
Фиг.4.7. Гел-хроматограми на нискомолекулените продукти получени от съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен при 4 mol% инициатор амониев персулфат в среда диоксан / вода, при молно съотношение на мономерите: **а)** 20:80; **б)** 40:60; **в)** 50:50; **г)** 60:40 и **д)** 80:20.

Таблица 4.2.

Данни за общата молекулна маса и добива на продуктите получени при съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен и стирен проведена в продължение на 8 часа при температура на кипене на средата.

молно съотношение р-изопропенилкаликсарен : стирен	Mw, Da	Mn, Da	ID	Добив, %
0:100	900	400	2.25	39
20:80	23300	9300	2.50	48
40:60	18200	7600	2.39	62
50:50	17500	7500	2.33	78
60:40	8300	4800	1.73	51
80:20	8200	5200	1.58	38
100:0	1170	1230	1.05	98

Разтворената в метанола фракция, определена като „нискомолекулна“, беше изолирана след изпаряване на разтворителя. “Високомолекулният” продукт бе подложен на фракциониране чрез полупрепаративна течна хроматография. Молекулните маси на отделните фракции определени с ГПХ и тяхното количествено съдържание са дадени в **таблица 4.3** и могат да бъдат илюстрирани с гел-проникващите хроматограми представени на **фигура 4.8**.



Фиг.4.8. Гел-хроматограми на продуктите получени от фракционирането на “високомолекулен” продукт от съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен и стирен при молно съотношение 50:50, при 4 mol% инициатор амониев персулфат в среда диоксан / вода, температура 85°C и реакционно време 8 часа: **а)** “високомолекулен” продукт; **б)** фракция 1; **в)** фракция 2; **г)** фракция 3.

Таблица 4.3.

Характеристики на изолираните фракции от получените високомолекулни продукти при съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен при различно молно съотношение на мономерите.

молно съотношение	Фракция 1		Фракция 2		Фракция 3		Фракция 4	
р-изопропенилкаликсарен : стирен	Mw, Da	Количество, %	Mw, Da	Количество, %	Mw, Da	Количество, %	Mw, Da	Количество, %
0:100	-	-	12500	-	-	-	400	-
20:80	67800	21	16200	36	7800	42	-	-
40:60	76800	16	19600	7	6500	69	-	-
50:50	100900	10	24000	12	5400	83	-	-
60:40	99500	3.2	21600	2,8	7200	55	1400	39
80:20	94400	4	25700	4	8900	26	1660	66
100:0	-	-	-	-	-	-	1170	100

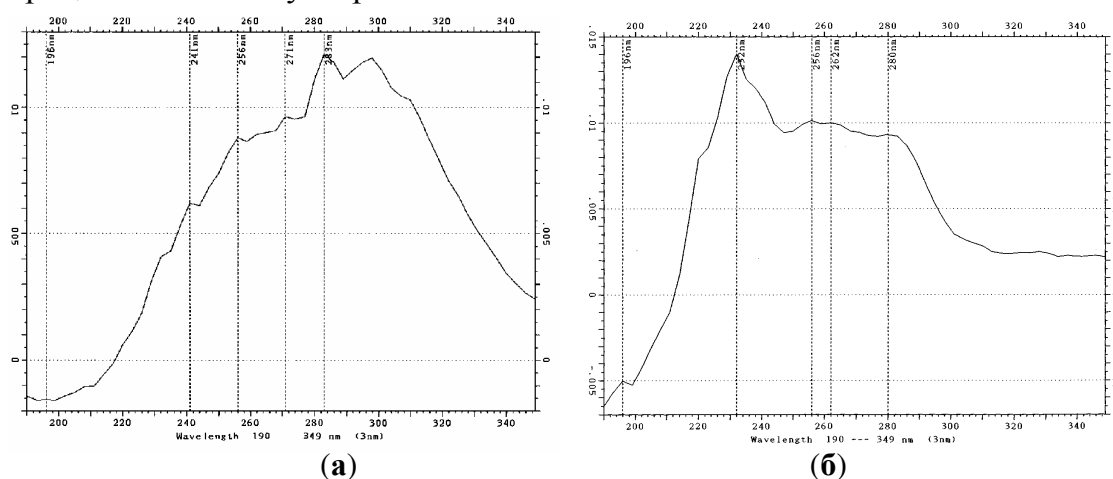
Обобщените в таблица 4.3 данни показват, че количеството на фракциите и техните молекулни маси зависят от концентрацията на стирена. С нарастване на концентрацията на стирена в изходната мономерна смес, количеството на по-високо молекулните фракции също нараства. Увеличаването на процентното съдържание на р-изопропенилкаликс[8]арена в изходната мономерна смес води до увеличаване на количеството на получаващите се по-нискомолекулни фракции и до увеличаване на молекулната маса на високомолекулните фракции. Продуктът получен при съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арен със стирен при молно съотношение 80:20 съдържа основно нискомолекулни фракции (66%) с молекулна

маса от около 1660 Da (таблица 4.3, фракция 4), а в продукта от съотношение 60:40 се съдържат 39% с молекулна маса 1400 Da.

Както беше установено, основният продукт получен при хомополимеризацията на стирен е с молекулна маса около 400 Da, която съответства на стиренова олигомерна верига с 2 до 4 елементарни звена. Това дава основание да се приеме, че най-вероятната структура на образуващия се олигомер и съответно на фрагмента изграждащ каликсаренстиреновата макроверига представлява р-изопропенил-каликс[8]арен свързан с 1 до 4 стиренови звена (*фиг.4.2*).

Структурата на олигомерния продукт беше доказана чрез комбиниране на данните от УВ, ИЧ и ¹H ЯМР спектрите. Участието на р-изопропенилкаликсарените в изградената полимерна верига се потвърди.

Продуктите от съполимеризацията имат почти еднакви УВ спектри (*фиг.4.9.а*), независимо от тяхната молекулна маса, които са различни от тези на р-изопропенил-каликс[8]арена (*фиг.4.9.б*). Данните от УВ спектрите на фракциите снети чрез ВЕТХ са представени в *таблица 4.4*. В спектъра на р-изопропенилкаликс[8]арена в интервала от 240 до 280 nm (*фиг.4.9.б*) се наблюдава характерното за цикличната каликсаренова структура плато и освен него рамо при 280-283 nm. УВ спектърът на съполимеризационния олигомерен продукт (*фиг.4.9.а*) показва характерната за изходните мономери абсорбция, но с увеличаване на молекулната маса рамото типично за каликсарените се отмества към по-дългите дължини на вълните 290-300nm. Олигомерната фракция от стиреновата хомополимеризация показва абсорбционен максимум при около 260nm.



Фиг.4.9. УВ спектър на: **а)** продукт от съполимеризацията на р-изопропенил-каликс[8]арен със стирен; **б)** р-изопропенилкаликс[8]арен.

Таблица 4.4.

Ивици в УВ спектрите на изходните мономери и изолираните фракции.

Съединение:	Абсорбционен максимум, nm
Олигомерна фракция от хомополимеризацията на стирен с молекулна маса около 400 Da	223, 232, 244, 260*
Олигомерна фракция от съполимеризацията на стирен и р-изопропенилкаликс[8]арен с молекулна маса около 1600 Da	241, 256, 271, 283*, (296**)
Олигомерна фракция от съполимеризацията на стирен и р-изопропенилкаликс[8]арен с молекулна маса около 4000-8000 Da	244, 262, 288, 296*, (303**)
р-изопропенилкаликс[8]арен	232*, 256, 262, 280 (283**)
О-ацетилян р-изопропенилкаликс[8]арен	233, 258, 262, 274*, (283**)

* сила абсорбция; ** рамо в УВ спектъра

ИЧ спектрите на всички каликсаренстиренови полимери са сходни. В тях присъстват характерните ивици на трептене за каликсареновите молекули и за стирена. Разлика се наблюдава в интензитета на някои характеристични ивици според преобладаващия съмономер в съполимера. Каликсаренстиреновите полимери показват следните характерни трептения (*фиг.4.13.а* съотношение на мономерите 50:50): При 3369 cm^{-1} се наблюдава характерното трептене за О-Н групите от каликсареновата молекула. В съполимерите с включени повече каликсаренови структури (например съполимер р-изопропенилкаликс[8]арен / стирен 60:40) тази ивица е с по-голям интензитет, докато при съполимери с повече стирен (например р-изопропенилкаликс[8]арен / стирен 20:80) се наблюдават силно изразени характерни ивици за монозаместеното ароматно ядро на стирена при 3082 , 3059 и 3025 cm^{-1} . В ИЧ спектъра на р-изопропенилкаликс[*n*]арените, в този интервал няма ивици за заместено ароматно ядро. В изграждането на полимерната р-изопропенилкаликсаренстиренова верига не участват всички двойни връзки от р-изопропенилкаликс[8]ареновата молекула и затова в ИЧ спектрите се наблюдават характеристични ивици при 1655 и много слаба при 617 cm^{-1} за тези двойни връзки, а при 1362 cm^{-1} за $-\text{CH}_3$ групи.

При 1452 cm^{-1} се наблюдава ивица за $-\text{CH}_2-$ групи на изградената полимерна верига. При съполимерите с включени повече каликсаренови молекули се наблюдават интензивни ивици при 887 и 824 cm^{-1} за четири заместените ароматни ядра, чийто интензитет намалява с увеличаване на количеството на стирена. При съполимери съдържащи повече стиренови звена се наблюдават по-интензивни ивици при 756 cm^{-1} (за метиленовите протони на изградената верига) и 698 cm^{-1} (за монозаместени бензени).

Други сигнали, които се наблюдават: при 2924 и 2872 cm^{-1} за $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групи на р-изопропенилкаликсареновата молекула; при 538 cm^{-1} за метиленовите протони на изградената верига и за р-заместено ароматно ядро.

Трептения свързани с ароматните ядра:

- при 1241 cm^{-1} освен за ароматните ядра и за ароматните ОН групи;
- при 1602 cm^{-1} , в случаите на повече каликсарен ивицата е изразена при 1612 cm^{-1}
- при 1105 , 1066 , 1048 , 1028 ; - при 1493 , 1477

^1H ЯМР спектрите на съполимерите са подобни. Данните от тях също потвърждават включването на каликсаренови структури в полимерната верига. Наблюдават се всички протонни сигнали характерни за р-изопропенилкаликсарена и стирена. В ^1H ЯМР спектъра (*фиг.4.14.а*) на съполимера получен при съотношение на изходните мономери р-изопропенилкаликсарен / стирен = 50:50 се наблюдава характерното отместване на сигнала за каликсареновите $\text{Ar}-\text{O}\underline{\text{H}}$ протони при $\delta = 9\div 9.25\text{ ppm}$; дублет при $\delta = 6.6\div 7.4\text{ ppm}$ за $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$ протони на каликсарена и сигнал за $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$ протони на стирена, които се припокриват; при $\delta = 4.6\div 4.8\text{ ppm}$ мултиплет за метиленовите протони $\text{C}=\text{CH}_2$ при въглеродните атоми от нереагиралите двойни връзки на изопропениловите каликсаренови радикали; при 3.5 ppm и при 4.45 ppm синглети за $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ на каликсареновия цикъл; при $\delta=0.9\text{ ppm}$ и $\delta=2.3\text{ ppm}$ синглети за протоните $\geq\text{C}-\underline{\text{CH}}_3$ от метиловата група при третичния въглероден атом участващ в нереагиралата двойна връзка; при 1.97 сигнал за $>\underline{\text{CH}}-$ и при 1.48 ppm синглет за $-\text{CH}_2-$ протони при въглеродните атоми от изградената полимерна верига; и сигнал при 1.2 ppm за метиловите протони на вече реагиралата изопропенилова група. Тези сигнали са силни и се припокриват, поради което е трудно с абсолютна категоричност да бъдат дефинирани.

Данните за химичните отмествания в ^1H ЯМР спектрите за р-изопропенил-каликс[8]арена и р-изопропенилкаликсаренстиреновите съполимери са представени в **таблица 4.5**.

Съотношението между Ar-H протони на стиреновото и р-изопропенилкаликсареновото ядро е определено използвайки разликата в интегралната площ на пика отговарящ на Ar-H протони на стиреновото ядро при $\delta=6.6\div 7.4$ ppm и тази на пиковите за Ar-CH₂-Ar на каликсареновия цикъл при $\delta=3.5$ и 4.45 ppm. Данните са обобщени в **таблица 4.6**. Изчислените стойности от интегралното съотношение на ароматните протони на стирена (i) и това на каликсареновия цикъл (e) показват, че в образуваните съполимери на едно р-изопропенилкаликсареново звено се падат две или три стиренови звена почти независимо от изходното съотношение на мономерите.

Таблица 4.5.

^1H ЯМР спектрални данни за р-изопропенилкаликс[8]арен, р-изопропенилкаликс[8]-аренстиреновия съполимер и на съответните им ацетилirани деривати.

Съединение:	¹ H ЯМР, ppm								
	a	b и i	c	d	e	f	g	h	
	Ar-OH	Ar-H	C=CH ₂	-CH ₃	ArCH ₂ Ar	-CH ₃	-CH ₂ -	>CH-	-OCOCH ₃
p-изопропенилкаликс[8]арен	8.9÷9.3	6.6÷7.3	4.6÷4.8	1, 1.5, 2, 2.2	3.48 <i>eq</i> , 4.43 <i>ax</i>				
О-ацетилян p-изопропенилкаликс[8]арен	-	7.06	4.3÷4.7	1.1, 1.6, 2.25	3.5 <i>eq</i> 4.1 <i>ax</i>				1.98, 2.25
изопропенилкаликс[8]арен-стиренов съполимер	9÷9.25	6.6÷7.4	4.6÷4.8	0.9, 2.3	3.5, 4.45	1.2	1.48	1.97	
О-ацетилян изопропенилкаликс[8]аренстиренов съполимер	-	6.5÷7.5	4.3÷4.6	0.9, 1.8, 2.3	3.56, 4.05	1.15, 1.25	1.5	2.1	1.9, 2.21

Таблица 4.6.

Изчислено съотношение между елементарното р-изопропенилкаликсареново и стиреново ароматно ядро по ^1H ЯМР спектри (r^*).

Съполимер при съотношение на изходни мономери р-изопропенилкаликс[8]арен / стирен	r^*
20:80	1:2.5
40:60	1:2.3
50:50	1:2.1
60:40	1:2.0
80:20	1:1.8

Може да се направи извода, че при различните съотношения на изходните мономери се изграждат полимерни вериги, които се различават по броя стиренови звена свързващи каликсареновите молекули. Този брой не надхвърля десет стиренови звена при съотношение 20:80 р-изопропенилкаликсарен / стирен и не е по-малко от две при съотношение 80:20.

Удължаването на продължителността на полимеризационния процес над 8 часа води до получаването на трудно разтворими и / или неразтворими продукти (при 24h).

В съвремените изследвания на каликсарените много се набляга на техните комплексообразуващи свойства и както е известно от литературата, етерифицираните и естерифицирани каликсарени имат по-голяма склонност да комплексообразуват. Поради това, представляваше интерес да се изследват свойствата и възможностите за

приложение на каликсаренстиреновия съполимер в тази бързо развиваща се област. За тази цел, при подобрите условия за синтез на р-изопропенилкаликсаренстирени, бе синтезиран и съполимер с ацетилян р-изопропенилкаликс[8]арен. Изучени и сравнени бяха комплексообразуващите им свойства.

Ацетилян на р-изопропенилкаликс[8]арен по долна рамка

Ацетилянето на р-изопропенилкаликс[8]арена бе проведено в среда пиридин с ацетилянщ реагент оцетен анхидрид (*схема 4.2*). Ацетиляният каликс[8]арен бе получен с висок добив. ГПХ анализът установи, че неговата молекулна маса е 1510Da.

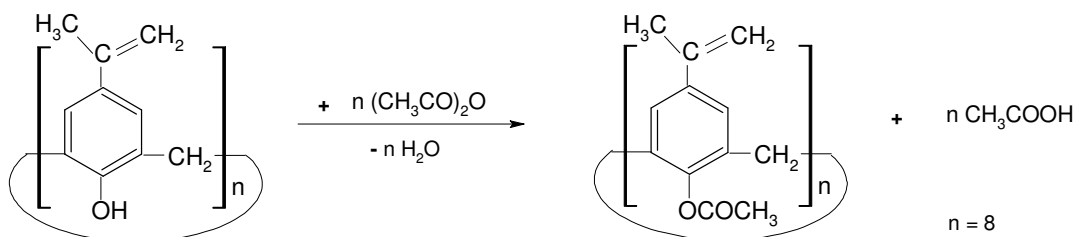
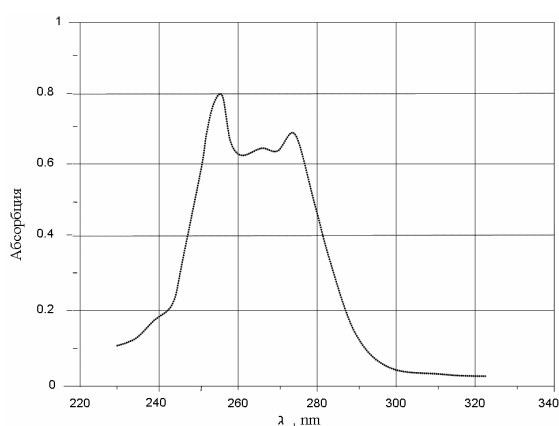


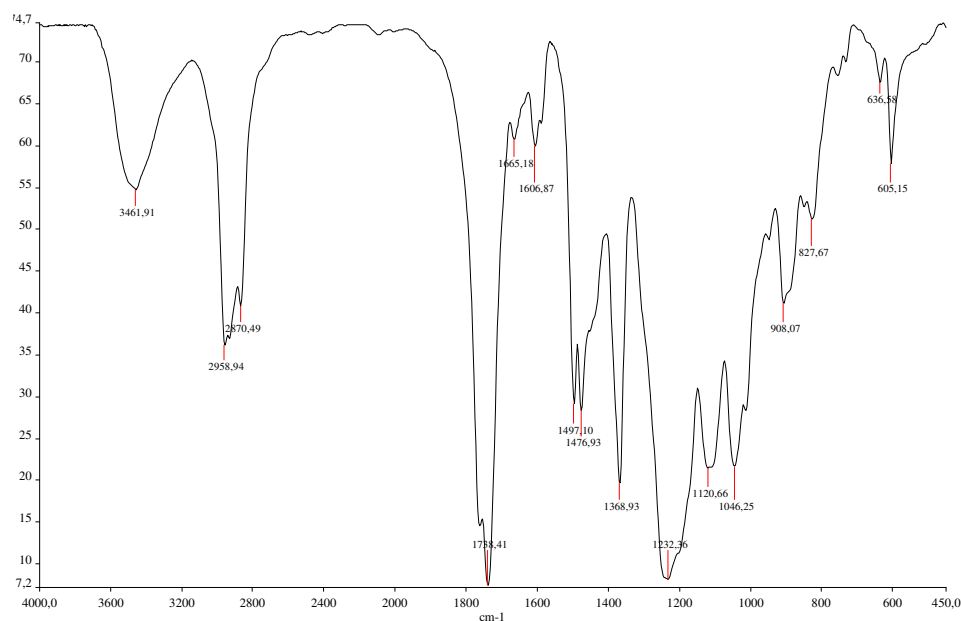
Схема 4.2. Ацетилян на р-изопропенилкаликс[8]арен.

УВ спектърът на р-изопропенилкаликс[8]арен октаацетата е представен на *фигура 4.10*.



Докато в УВ спектър на р-изопропенилкаликс[8]арена най-интензивна е абсорбцията при 232 nm, то при О-ацетиляния р-изопропенилкаликс[8]арен е при 274 nm. Абсорбцията характеризираща двойните връзки се наблюдава при $\lambda = 258\text{nm}$.

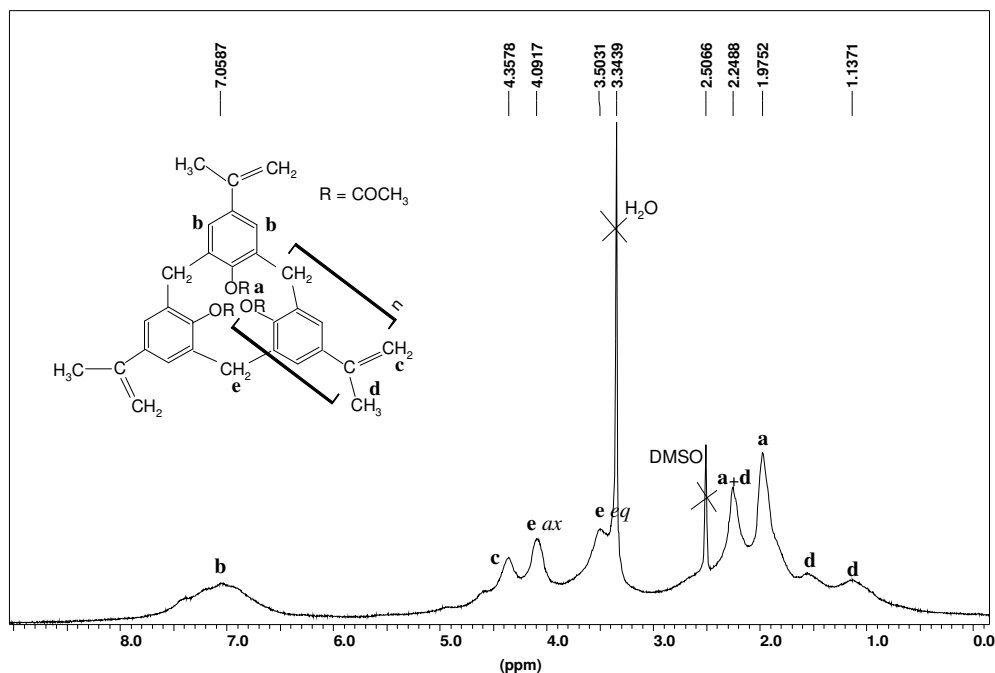
Фиг.4.10. УВ спектър на р-изопропенилкаликс[8]арен октаацетат.



Фиг. 4.11. ИЧ спектър на р-изопропенилкаликс[8]арен октаацетат.

В ИЧ спектъра на ацетилирания каликс[8]арен (*фиг.4.11*) се забелязва силно изразена ивица при 1740 cm^{-1} , която се дължи на наличието на естерна връзка. За сметка на това отсъства широката ивица при $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ характерна за хидроксилните групи. Вероятно поради наличие на влага в пробата има слаба ивица при $3440\text{--}3460\text{ cm}^{-1}$.

В ^1H ЯМР спектъра (*фиг.4.12*) при $\delta = 1.98$ и 2.25 ppm се наблюдава сигнал за метиловите протони ($-\text{OCOCH}_3$) на ацетатната група и липсва сигнал за OH протони при $\delta = 8.9\div 9.3\text{ ppm}$. Тези данни показват, че всички OH групи са ацетилирани. Липсата на характерните за OH групата сигнали в ^1H ЯМР и ИЧ спектъра говори, че крайният продукт е напълно ацетилиран р-изопропенилкаликс[8]арен.

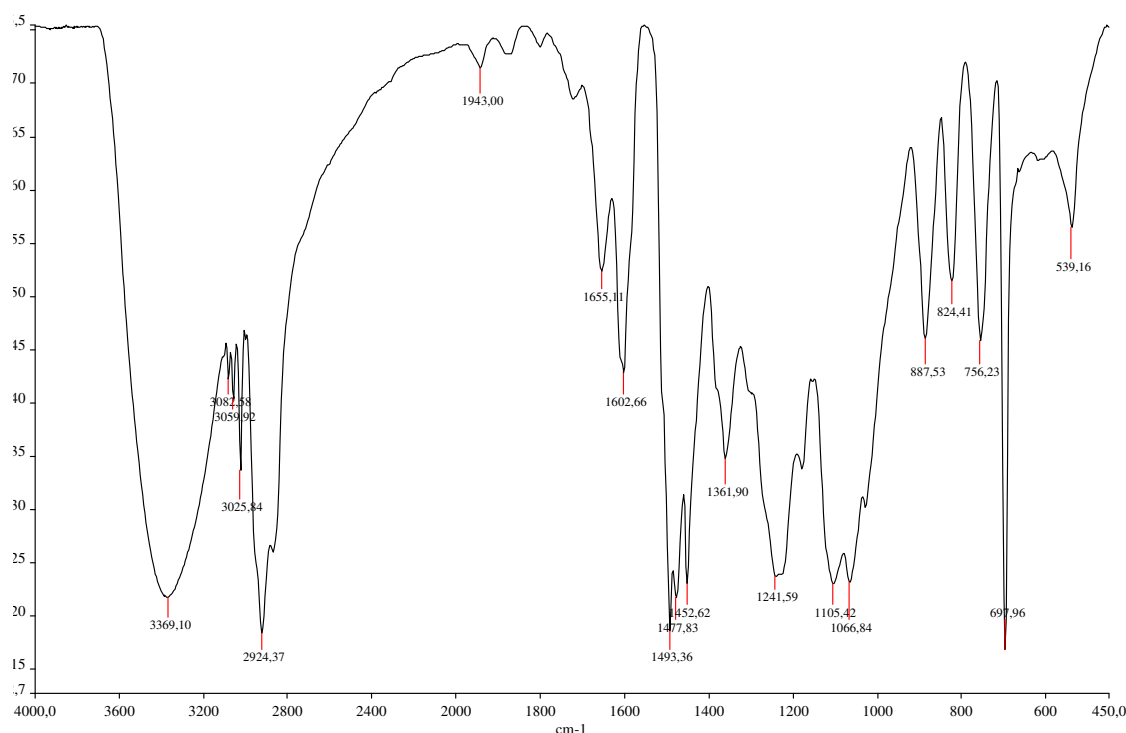


Фиг. 4.12. ЯМР спектър на р-изопропенилкаликс[8]арен октаацетат

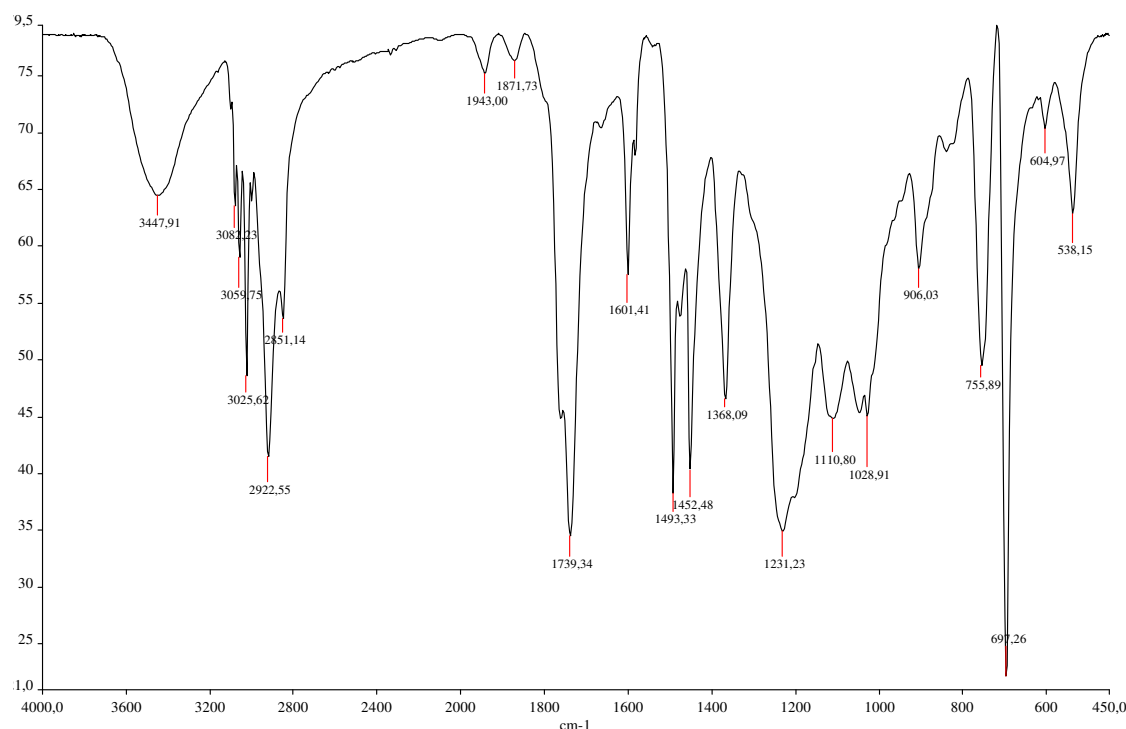
От УВ, ИЧ и ^1H ЯМР спектрите се установи, че сигналите характерни за двойната връзка $>\text{C}=\text{CH}_2$ на изопропениловата група (абсорбцията при $\lambda = 256\text{ nm}$, резонансът при $4.3\div 4.7\text{ ppm}$ - *фиг.4.12*, и трептене при 1655 cm^{-1} - *фиг.4.11*) на каликс[8]арена присъстват и в спектрите на каликс[8]арен ацетата, което показва че те не търпят промяна при ацетилирането. Тези анализи доказват, че изопропениловата група не се модифицира по време на ацетилиране на хидроксилните групи. От така получения ацетилиран р-изопропенилкаликс[8]арен бе синтезиран съполимер със стирен при молно съотношение на мономерите 50:50, при установените и описани по-горе условия.

В ИЧ спектъра на каликсаренстиреновия съполимер с ацетилиран р-изопропенилкаликс[8]арен присъстват характерните ивици на трептене за каликсареновите молекули и за стирена (*фиг.4.13.б*).

Наблюдаваните силно изразени характеристични ивици при 3082 , 3059 , 3025 и 698 cm^{-1} за монозаместено ароматно ядро са доказателство за наличието на стирен в изградената полимерна верига, а ивиците при 2924 и 2872 cm^{-1} (за $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групи на р-изопропенилкаликсарена) и при 887 и 824 cm^{-1} (за четири заместените ароматни ядра) за р-изопропенилкаликсареновата молекула. При 1452 и 755 cm^{-1} се наблюдават ивици за $-\text{CH}_2-$ групи на изградената полимерна верига. Характерното за O-H групите трептене при 3369 cm^{-1} не се наблюдава, а за сметка на това се явява силно изразена ивица при 1739 cm^{-1} за νOCO от ацетилираната каликсаренова структура.

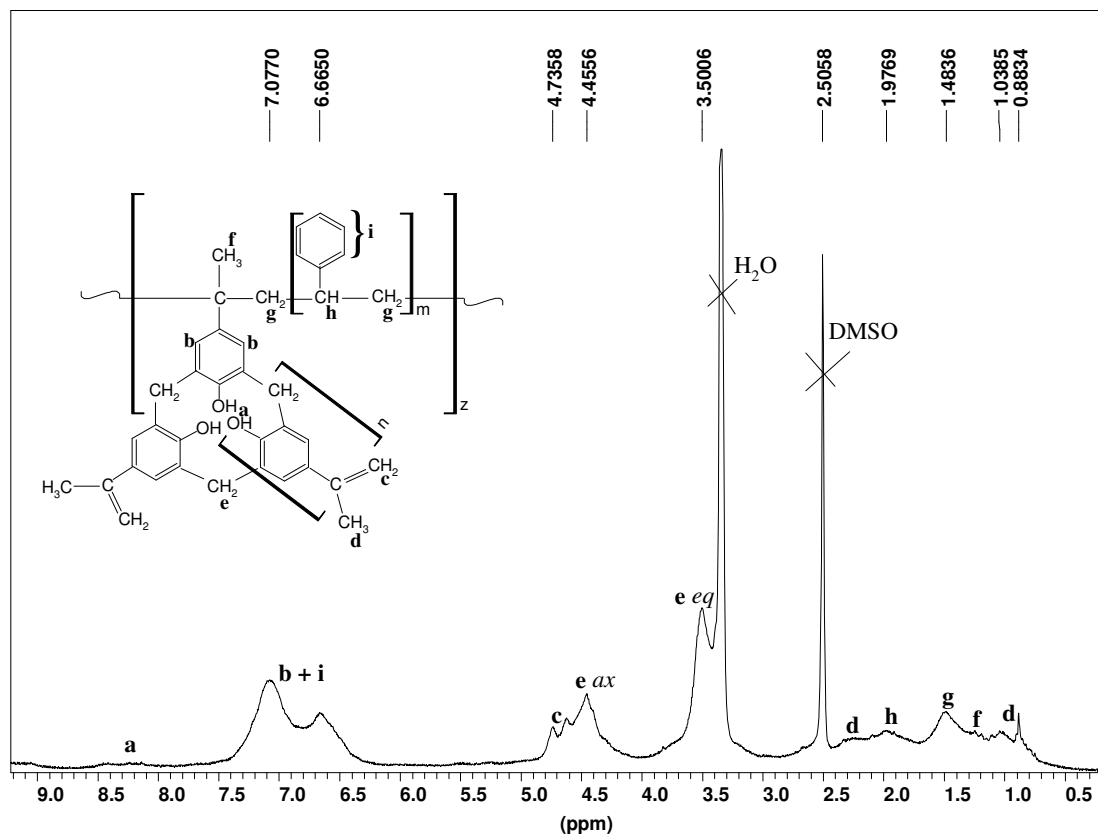


Фиг. 4.13. а) ИЧ спектър на р-изопропенилкаликс[8]аренстирен

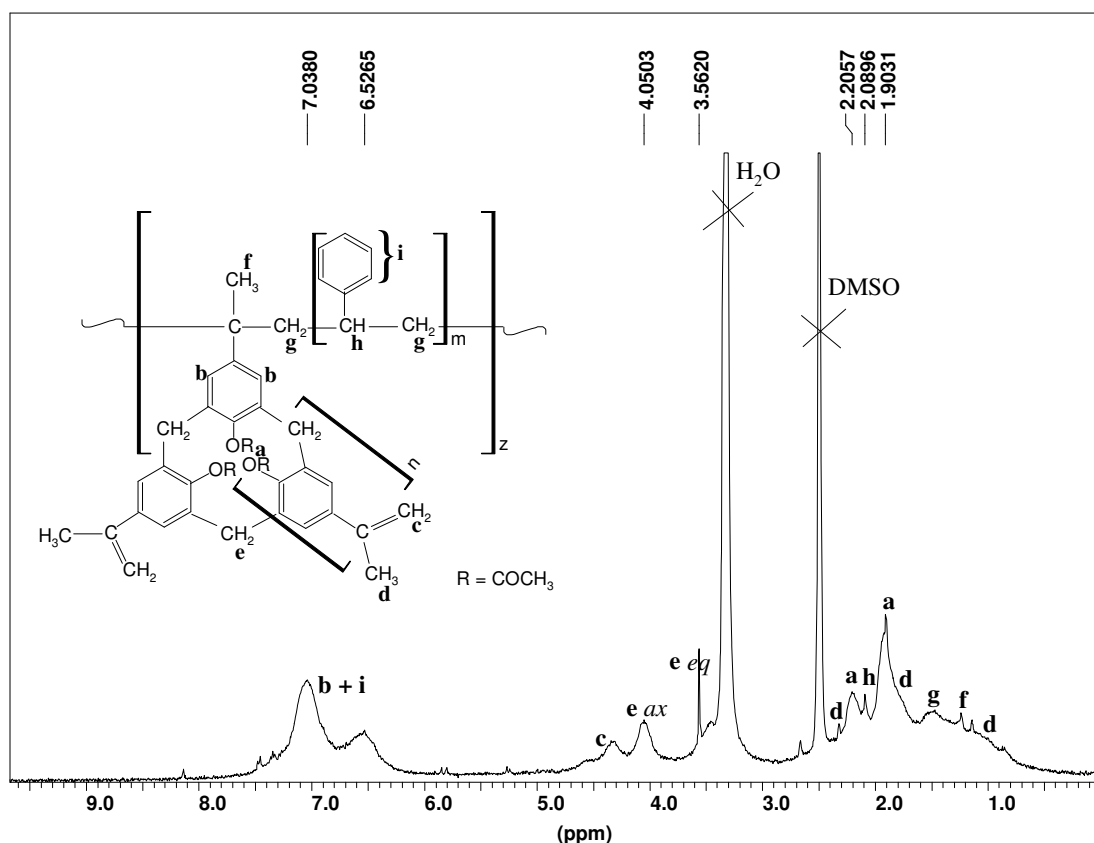


Фиг. 4.13. б) ИЧ спектър на О-ацетилиран р-изопропенилкаликс[8]аренстирен

На **фигура 4.14** са представени ^1H ЯМР спектрите на полимерните продукти получени при съполимеризацията на р-изопропенилкаликс[8]арена и на неговия ацетилиран аналог със стирен при съотношение на мономерите 50:50. В спектъра на О-ацетилирания р-изопропенилкаликс[8]аренстиренов полимер ясно се вижда отсъствието на сигнал за OH протоните от хидроксилната група при наличието на силно изразен такъв при 1.9 и 2.21 за SOCH_3 . Сигналите за другите протони в спектрите на двата съполимера са сходни и са дадени в **таблица 4.5**.



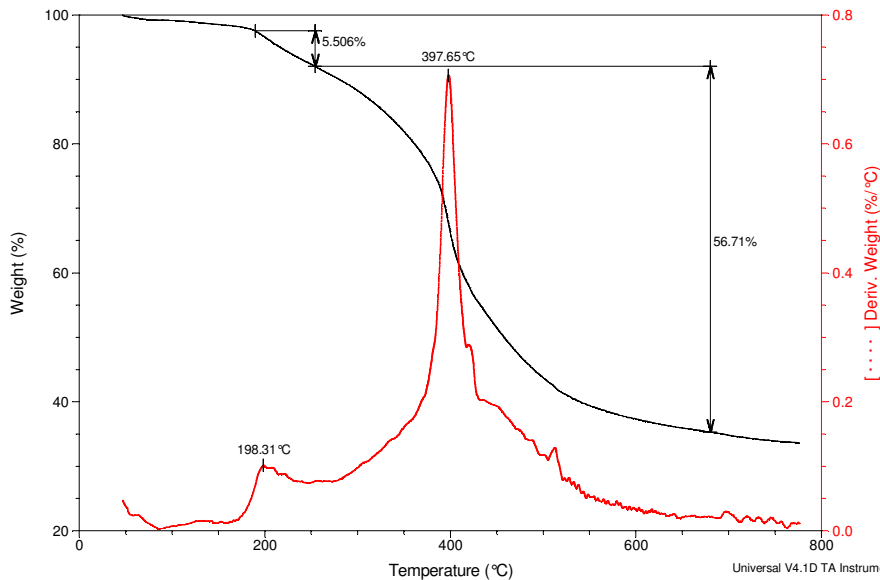
Фиг. 4.14. а) ^1H ЯМР спектър на р-изопропенилкаликс[8]аренстирен



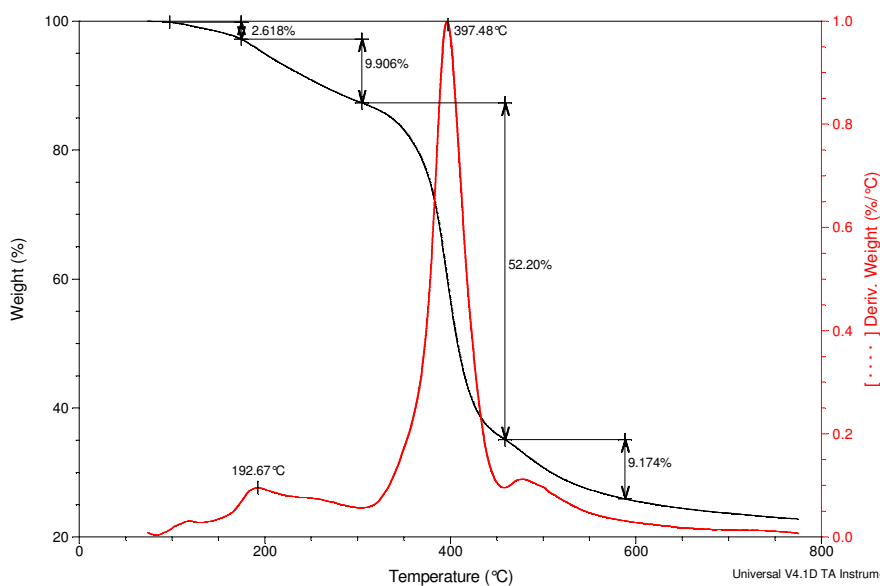
Фиг. 4.14. б) ^1H ЯМР спектър на О-ацетилян р-изопропенилкаликс[8]аренстирен

Температурата на деструкция на р-изопропенилкаликс[8]арена, р-изопропенилкаликс[8]ареноктаацетата и на съполимерите им със стирен (получени при съотношение 50:50), беше определена при скорост на нагряване $20\text{ }^\circ\text{C}$ / минута в азотна атмосфера.

В ТГА кривите на р-изопропенилкаликс[8]арена и на неговия съполимер (*фиг.4.15*) се наблюдава малка загуба на маса при около 190°C, съответно 5.506% и 9.906%. Тези широки пикове, намиращи се при температура под 200°C, могат да се обяснят с десорбция на абсорбиран от изопропенилкаликсареновите молекули разтворител. Те не се наблюдават при ацетилираните производни. Вероятно –ОН групите са причина за възникването на водородни връзки с протонните разтворители (водата и метанола), с които се утаяват получаваните продукти, образувайки стабилни асоциати с тях.



а) ТГА крива на р-изопропенилкаликс[8]арен

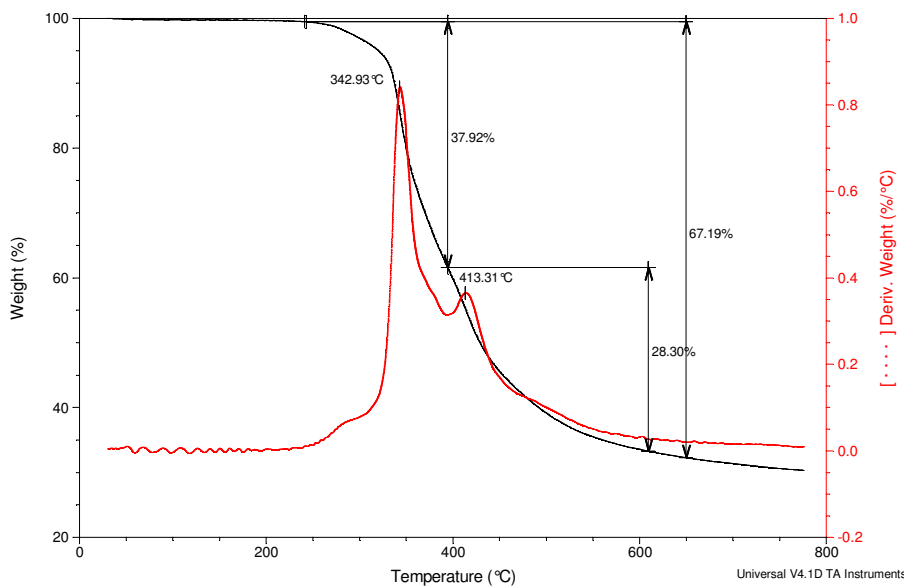


б) ТГА крива на р-изопропенилкаликс[8]-аренстиренов съполимер.

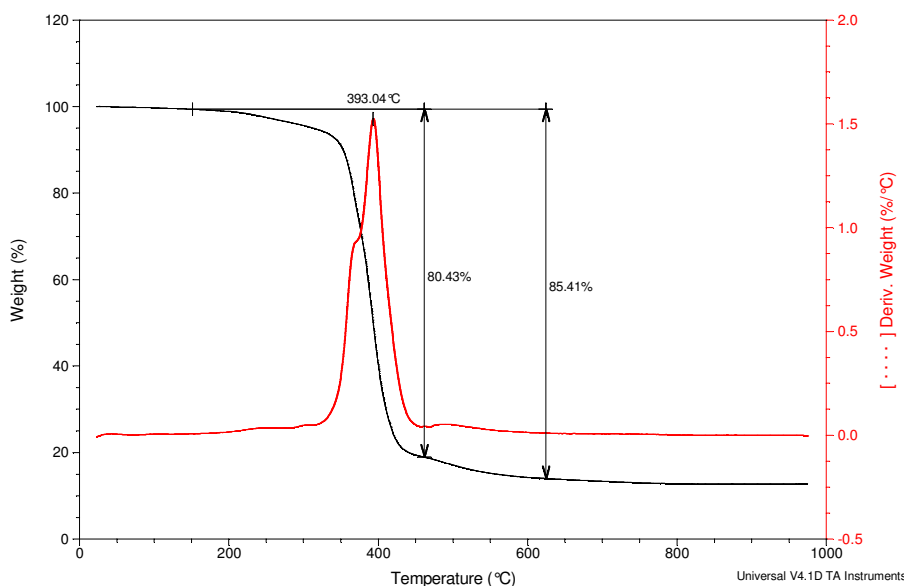
Фиг.4.15. Термогравиметричен анализ на р-изопропенилкаликс[8]арен и стиреновият му съполимер.

Термичната деструкция на р-изопропенилкаликс[8]аренстиреновия съполимер започва при 397°C с 52.20% загуба на маса. При него остава 9% остатък дължащ се най-вероятно на омрежване на част от продукта, който в азотната среда не може да се окисли и изгори. р-Изопропенилкаликс[8]аренът деструктира при същата температура - 397 °C със загуба на маса 56.7 %. Малко по-различни са резултатите при ацетилираните деривати (*фиг.4.16*). О-ацетилираният р-изопропенилкаликс[8]арен-стирен започва да деструктира (губи 80% от масата си) при 393°C – температура незначително по-ниска от на неацетилираните продукти. р-Изопропенилкаликс[8]арен октаацетатът започва да деструктира при 343°C с 38% загуба на маса, а при

413°C губи още 28% от масата си. В температурния интервал 343÷413°C се наблюдава 66% загуба на маса.



а) ТГА крива на р-изопропенилкаликс[8]арен октаацетат.



б) ТГА крива на О-ацетилян р-изопропенилкаликс[8]аренстиренов съполимер.

Фиг.4.16. Термогравиметричен анализ на р-изопропенилкаликс[8]арен октаацетат и стиреновия му съполимер.

Получените резултати от ТГА анализа показват, че р-изопропенилкаликс[8]арените и техните съполимери се характеризират с висока температура на деструкция и съответно имат висока термична стабилност.

Изследване на катион-свързващата способност на р-изопропенилкаликсаренстиреновия съполимер и на неговия ацетилян аналог

Повишената подвижност на електроните от двойната изопропенилова връзка на синтезираните от нас каликсарени им дава възможност да участват освен в π, π -спрежение с делокализираните π -електрони от ароматното ядро и в електрондонорни взаимодействия, което в допълнение с несподелените електронни двойки на кислородните атоми при „долната рамка” на каликсарените предразполага към образуване на комплекси с катиони. Поради това бе изследвана възможността за комплексообразуване на р-изопропенилкаликсаренстиреновия съполимер и ацетиляния му аналог с метални катиони.

Способността на р-изопропенилкаликсаренстиреновия съполимер и неговия ацетилян аналог (получени при молно съотношение на мономерите 50:50) да екстрахират метални пикрати (Li, K, Na, Cs, Rb, Ag, Ni, Ba, Cd, Co) от водни разтвори беше изучена чрез течност-течност екстракция. Екстракцията на водни метални пикрати от разтвор бе проведена паралелно и с р-изопропенилкаликс[8]арен и О-ацетилян р-изопропенилкаликс[8]арен, с цел да се съпоставят комплексобразуващите им свойства с тези на съполимерите. Чрез спектрофотометрично измерване на промяната в абсорбцията на пикратния йон във водната фаза, преди и след екстракция, бе определено количеството на екстрахирания метален йон (в проценти). Абсорбцията на всички разтвори е измерена при 355 nm. В контролните експерименти, които са без присъствие на лиганд не беше наблюдаван трансфер на метални пикрати. Изследваните каликсаренови съединения са неразтворими във вода, а съответните метални пикратни соли са неразтворими в органичната фаза в отсъствие на каликсарени. При образуване на комплекс между лиганда и металния катион на пикриновата сол, последният преминава в органичната фаза като увелича със себе си и съпътстващия го пикратен анион, в резултат на което органичната фаза става жълта.

В **таблица 4.7** са обобщени резултатите от екстракционните експерименти. От представените данни се вижда, че докато р-изопропенилкаликс[8]аренът е относително неефективен екстрагент по отношение на метални пикрати, с изключение на Rb пикрат, то ацетилян р-изопропенилкаликс[8]арен проявява доста по-добра комплексобразуваща способност към металните йони, което е и за очакване имайки предвид данните в литературата. Резултатите показват, че р-изопропенилкаликс[8]аренстиреновите съполимери са по-ефективни като екстракционни реагенти в сравнение с р-изопропенилкаликс[8]арените. Те са високо ефективни за транспорт на Co, Rb, Cd, Cs и Ba йони. Освен това съполимерите с ацетиляни каликсарени са по-ефективни от тези с неацетиляните. Екстракционната способност нараства с увеличаване на молекулната маса на съполимерите, като полимерните продукти са по-ефективни от олигомерните.

Таблица 4.7.

Резултати от екстракцията на метални пикрати от водна в органична фаза, с каликсаренови съединения разтворени в дихлорметан.

Каликсаренов лиганд ^c	Количество екстрахиран в органичната фаза метален пикрат (%) ^{a, b}										
	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	Ag ⁺	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Cd ²⁺	Co ³⁺
1 ^c	0.8	0.3	0.4	0.9	4.8	0.9	0.1	0.12	0.2	0.9	0.9
1*	2.9	3.4	3.2	3.1	3.1	2.1	0.2	2.7	4.3	2.3	3.7
2 ^d	0.9	3.8	2.1	3.7	3.5	3.6	0.6	3.4	4.7	3.7	6.14
2*	11.6	9.5	9.8	18.2	19.9	4.0	0.9	9.4	11.3	18.2	24.8
3 ^e	3.6	14.6	8.1	14.3	13.1	14.2	3.1	13.5	18.0	14.2	24.3
3*	44.3	36.2	37.2	66.0	76.2	16.1	3.6	36.0	43.5	69.7	85.1

* Ацетилян продукт; ^a Температура 25°C; водна фаза (3ml), [пикрат]=1x10⁻⁴M; органична фаза (дихлорметан, 3ml), [лиганд]=8.57x10⁻⁴M; ^b Определен като количество екстрахиран пикрат в органичната фаза средно от три независими екстракционни експеримента; ^c р-изопропенилкаликс[8]арен; ^d Олигомерна фракция; ^e нефракциониран продукт

От изследваните съединения, О-ацетиленият р-изопропенилкаликс[8]аренстиренов полимер има най-добри комплексобразуващи свойства. Той показва значително по-висока екстракционна способност и е особено ефективен за екстракция на Rb, Cs, Cd и Co пикрати. р-Изопропенилкаликс[8]аренстиреновите олигомери и съполимери проявяват най-голям афинитет към Со пикрат.

Общоприетото становище за процеса на комплексобразуване е, че се дължи на нековалентни връзки като движещата сила са електростатични и електрон донорни взаимодействия между металните йони и кислородните атоми свързани с ароматните ядра на каликсарените. Очевидно е, че взаимодействието на каликсареновата молекула с катиона зависи не само от природата на катиона, но също и от надмолекулната структура. Данните, обобщени **в таблица 4.7** показват, че ацетилените производни екстрахират много по-ефективно метални пикрати в сравнение с немодифицираните. Въвеждането на ацетатен остатък в “долната рамка” на каликс[8]арените повишава техния и на съполимерите им екстракционен афинитет към метални пикрати. Явно, въвеждането на заместители в каликсарените при “долна рамка” ще оказва влияние върху екстракционната способност на съполимерите към метални йони, в чието изграждане биха участвали. Следователно, р-изопропенилкаликсаренстиреновите съполимери имат голям потенциал за селективно образуване на комплекси с различни метални йони и по-специално към Со соли, и биха били подходящ материал за изграждането на сензори.

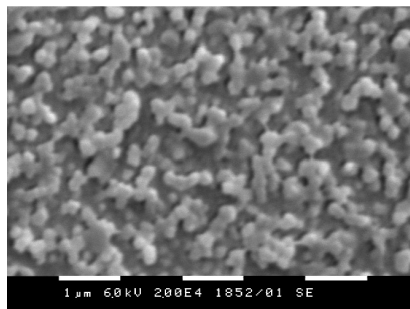
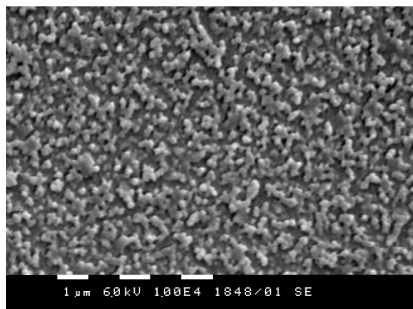
5. Приложение на р-изопропенилкаликс[8]аренстиреновия съполимер

5.1. Морфология на тънки филми от р-изопропенилкаликс[8]-аренстирен

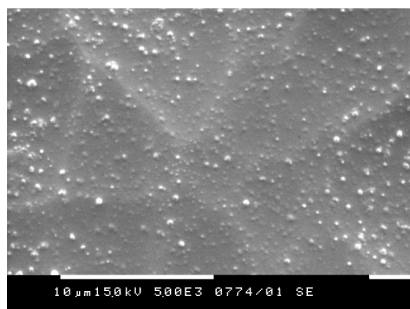
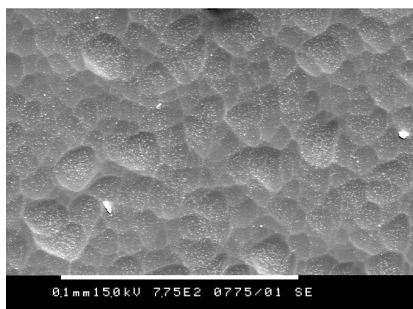
Изследвани бяха филмообразуващите свойства на р-изопропенилкаликс[8]-аренстиреновия съполимер (iPrCS). За целта бяха отложени тънки слоеве от съполимера чрез центрофужно нанасяне на разтвори в тетраhydroфуран с концентрации 2%, 1.5% и 0.5% при 2000 оборота. Сканиращи електронни микрофотографии на получените полимерни филми са представени на **фигура 5.1**.

Както се вижда от **фигура 5.1**, от 2% разтвор на р-изопропенилкаликс[8]-аренстиреновия полимер в ТХФ се образува хубав филм с добри качества и силно развита порьозна специфична повърхност. Филм с доста по-слабо развита повърхност се получава от 1.5% разтвор, а от 0.5% се нанася равномерен почти гладък филм. Това показва, че чрез промяна на концентрацията на използвания разтвор може да бъде контролирана дебелината и специфичността на повърхността на получавания филм. Добрите филмообразуващи качества на съполимера позволяват да се прилага под формата на тънкослойни покрития върху подложки. Това дава възможност, при подходяща модификация на каликсареновите единици, съполимерите да бъдат използвани за сензори, катализатори, йон-селективни мембрани или за пречистване на отпадни води (от тежки метали или багрила) поради добре известните комплексобразуващи свойства на каликсарените.

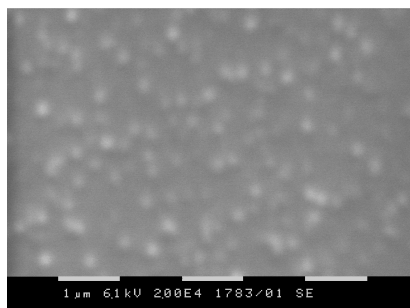
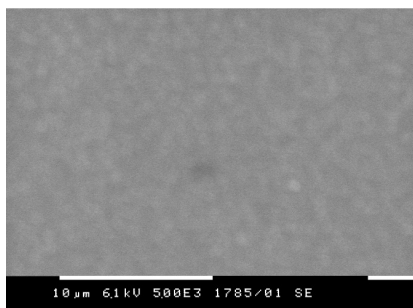
От представените резултати може да се направи заключението, че концентрацията на използвания разтвор оказва влияние не само върху дебелината на отлагания слой, но и на повърхностната му морфология.



а) 2% iPrCS разтвор - филм с дебелина 70 nm



б) 1.5% iPrCS разтвор - филм с дебелина 43 nm



в) 0.5% iPrCS разтвор - филм с дебелина 23 nm

Фиг.5.1. Изображения на сканиращи електронни микрофотографии (SEM) при различно увеличение, на тънки р-изопрופןилкаликс[8]аренстиренови филми отложени от разтвори с концентрации съответно а) 2%, б) 1.5% и в) 0.5 % в тетрахидрофуран

5.2. Приложение на р-изопрופןилкаликс[8]аренстирена в OLED устройства

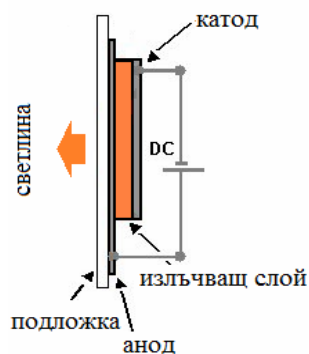
В последните две десетилетия органичните светоизлъчващи диоди предизвикват значителен интерес благодарение на техните обещаващи възможности за производство на нов много атрактивен клас плоски дисплеи и твърдотелни светлинни източници. Очаква се, че те ще изместят не само дисплеите с катодно-лъчеви тръби, но и тези с точно кристални и плазмени екрани при производството на плоски телевизори, ноутбуци, мобилни телефони, дигитални камери, използваните по настоящем осветителни тела и други.

OLED структура

Органичните светоизлъчващи диоди (Organic Light Emitting Diodes - OLED) са твърдотелни устройства превръщащи електрическата енергия в светлина, базирани на електролуминесценцията на електроактивни органични съединения. Те представляват необичайно тънки, почти двудименсионални многослойни структури (активните слоеве са ~ 100nm) състоящи се от: носеща плоскост (твърда - стъклена или гъвкава – полимерна например PET), електроди (поне единият от тях е прозрачен) – обикновено прозрачен индиево калаен оксид (indium tin oxide - ITO), покриващ подложката, се

използва като анод и катод (метал с ниска отделителна работа като Mg, Al, Ca, Li), слоеве от функционални органични материали, и защитни бариерни филми.

Най-простата OLED структура е устройство с еднослойна архитектура и представлява тънък филм (100 nm) от електролуминесцентно органично вещество разположен между два електрода (*фиг.5.2.*). Механизмът на действие на тези еднослойни диоди е относително ясен. При подаване на напрежение върху електродите, в тънкия органичен слой възниква електрично поле с висок интензитет $10^5 - 10^7$ V/cm, което предизвиква преминаването на генерираните от катода електрони (e^-) и дупки (p^+) от анода в електролуминесцентния слой, през който се придвижват и при срещата си рекомбинират образувайки екситони. Тъй като екситоните са високоенергийни частици, имат кратко време на живот и при разпадането си излъчват енергия под формата на светлина или топлина.

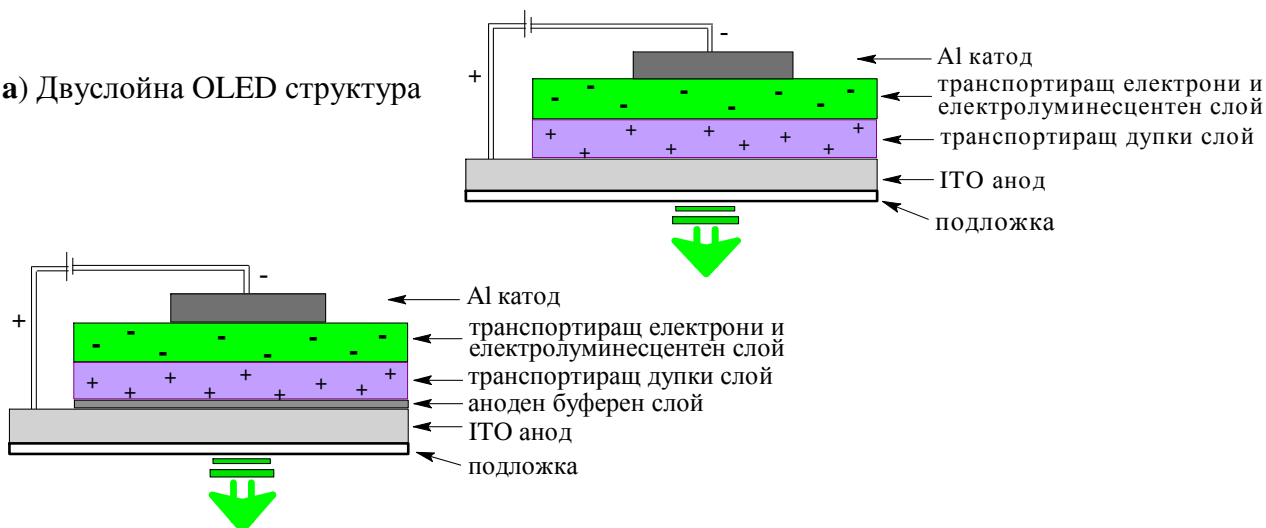


Фиг.5.2. Структура на еднослоен OLED - органичното вещество едновременно изпълнява ролята на излъчващ и на транспортиращ заряди (дупки и електрони) слой.

Ефективността на OLED се определя от броя на инжектираните токови носители и от броя на дупките, и електроните, които в действителност рекомбинират излъчвайки светлина.

Установено е, че ефективността на еднослойните OLED е много ниска независимо от използвания електролуминесцентен материал. Основният проблем при тях е затрудненият преход на товарите от електродите в излъчващия слой. От една страна товарите се стремят да останат в електродите, натрупват се и образуват т.нар. “зони с пространствени заряди”, които пречат на по-нататъшния преход на дупките и електроните. От друга страна, небалансираната инжекция на заряди в еднослойните диоди, както и съществуващата разлика в подвижностите на електроните и дупките, води до създаването на дисбаланс между p^+ и e^- вътре в активния слой, в резултат на което по-бързо движещите се товари преминават през слоя без да рекомбинират с противоположните и директно се неутрализират върху противоположния електрод. Намаляването на енергетичната бариера между електродите и органичния филм, както и премахването на съществуващия дисбаланс на токовите носители в излъчващия слой е постигнато чрез въвеждане на отделни слоеве осигуряващи транспортирането на дупките и електроните.

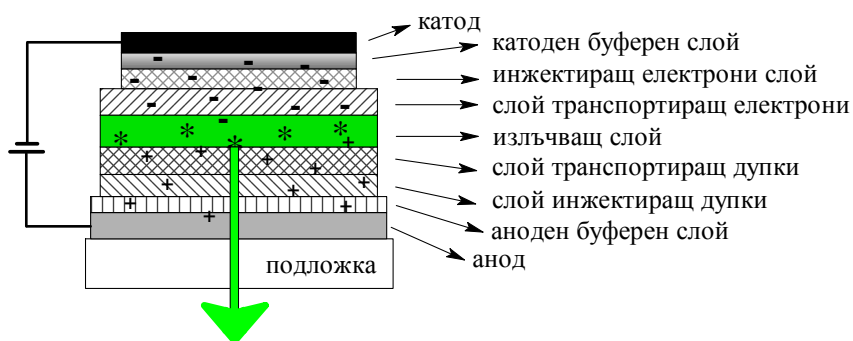
а) Двуслойна OLED структура



Фиг. 5.3. б) Двуслойна OLED структура с аноден буферен слой

Tang и Van Slyke за първи път предлагат двуслоен OLED с висока ефективност и ниско работно напрежение. Типичната структура на двуслойните OLED е показана на фигура 5.3a. В двуслойната структура единият органичен слой е специфично подбран да транспортира дупки, а другият органичен слой е специфично подбран от вещество, което съчетава функциите както на излъчващ слой, така и на слой транспортиращ електрони. Двуслойните конфигурации, изградени от отделни слоеве с различни функции, са значително по-ефективни от еднослойните. Границата между двата слоя блокира противоположните заряди и осигурява едно ефективно място за рекомбинацията им.

За по-нататъшна оптимизация и подобряване на ефективността на OLED устройствата, и други органични слоеве със специфични функции могат да бъдат прибавени към структурата. Понастоящем OLED са изградени от 7-9 слоя от активни материали (фиг.5.4). Много често два от функционалните слоеве се заместват от един – използва се материал с комбинирана емисия и добра дупчеста или електронна проводимост. Някои от транспортиращите слоеве могат да имат и блокиращи функции за товарите с противоположен заряд. Независимо от големия брой на слоевете totalната дебелина на дисплеите е около 100 – 200 nm.



Фиг. 5.4. Структура на многослоен OLED.

Използването на допълнителни слоеве е един от начините да се подобри инжекцията на дупки и електрони, тъй като е по-лесно зарядите да преминат през няколко по-ниски бариери отколкото да преодоляват една високоенергетична бариера. Те намаляват запалващото напрежение, отместват областта на рекомбинация към средата на устройството и това предотвратява загасването на екситоните в електродите, подобряват ефективността, пречат на навлизането на ИТО в електролуминесцентния слой и подобряват времето на живот на дисплеите. При многослойните OLED могат да се комбинират и няколко различни излъчващи слоя, така че да се разшири цветния диапазон на излъчване.

Природата и дебелината на органичните слоеве също може да бъде оптимизирана за по-ефективно движение на зарядите, рекомбинация и излъчване на светлина. При дисплей приложенията, точността и повторемостта на дебелините на органичните активни слоеве е важно изискване за произвеждането на OLED, тъй като това директно рефлектира върху яркостта и цветовата еднаквост на пикселите в дисплея.

р-Изопропенилкаликсаренстиреновият съполимер като буферен слой в OLED

Подвижността на дупките в материалите използвани като дупчесто-проводящи слоеве в OLED е с няколко порядъка по-висока от тази на електроните в електрон-транспортиращите слоеве. Зоната на рекомбинация е изместена към катода, което

обикновено води до неизлъчвателна загуба на енергия и намаляване на ефективността на OLED. По тази причина чрез намаляване на подвижността на дупките в дупчесто-проводящия слой или чрез стимулиране, и повишаване на инжекцията на електрони в електронтранспортния слой може да се подобри баланса на токовете носители в OLED. Намаляване на подвижността на дупките може да бъде постигната чрез поставянето на подходящ буферен слой между анода и дупчесто-проводящия слой. От друга страна внасянето на буферен слой подобрява морфологията като заравнява неравностите и изпъкналостите на ITO, възпрепятства дифузията на индия в органичния слой по време на работата на органичния диод, което е свързано с влошаването на характеристиките му.

Морфологията на интерфейса - границата ITO / органичен слой играе ключова роля за стабилната работа и ефективността на диодите. По тази причина много работи са посветени на анодните буферни слоеве поставяни между ITO и органичния материал. Използваните като буферни слоеве материали основно могат да бъдат разделени на неорганични и органични.

Като органични буферни слоеве са тествани различни материали като меден фталоцианин, α -септитиофен, „Langmuir-Blodgett” филми на полиметилметакрилат, политетрафлуороетилен, флуорополимери, флуорен-базиран поли(иминоарилени), проводящи полимери като политиофен, поли(3,4-етилендиокситиофен) и полианилин.

Високата температурна устойчивост на синтезирания от нас *p*-изопропенилкаликс[8]аренстиренов съполимер и способността му да отлага при центрофугиране плътни и хомогенни тънки филми, ни дадоха основание да го изпробваме като аноден буферен слой.

За изследване приложимостта на *p*-изопропенилкаликс[8]аренстиреновия съполимер (iPrCS) в OLED ние избрахме основната двуслойна структура показана на фигура 5.3, състояща се от дупчесто-проводящ слой и излъчващ слой, като комбинирахме два широко използвани нискомолекулни OLED материали: Alq₃ [алуминиев трис(8-хидрокси хиолин)] и TPD [N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенил-бензидин]. До днес Alq₃ е един от най-широко използваните като електролуминесцентни и електронтранспортни материали в OLED. Причините за това се крият в сравнително лесните методи за синтез и пречистване на Alq₃, както и в неговите добри луминесцентни свойства - зелено флуоресциращ. Освен това има висока термична и морфологична стабилност, позволяваща да бъде нанасян на тънки филми чрез изпарение във вакуум. Alq₃ притежава висока електронна проводимост и може да бъде и добър хост материал.

TPD е един от най-предпочитаните и използвани материали като дупчесто-проводящ слой в OLED. Една от причините за тази негова популярност освен добрите му *p*⁺ транспортни свойства е лесният метод за неговото получаване и достъпната цена. От друга страна обаче, неговата T_g - 60°C е ниска и това може да повлияе на морфологичната му стабилност при високи работни температури. Затова изследванията върху дизайна и синтезирането на нови материали е непрестанно насочен към намирането на материали с висока термична и тънкослойна морфологична стабилност, както и върху намирането на начини за контрол и оптимизиране на инжекцията, и транспорта на токовете носители.

Експерименталните образци се изготвиха чрез термично изпарение на TPD и Alq₃ във вакуум по-добър от 10⁻⁴ Pa със скорост 2-5 Å/s върху комерсиална гъвкава подложка от полиетилентерефталат, покрита с прозрачен анод от In₂O₃:SnO₂ (ITO - 40 Ω/sq). За катод беше използван Al електрод, термично изпарен в същия вакуумен цикъл.

За определяне на основните характеристики на изработените от нас OLED са проведени следните измервания:

- Снемане на волт-амперни (I-V) характеристики.
- Измерване на интензитета на светене в зависимост от подаденото напрежение (Luminescence/V).

Интензитетът на светлината се измерва посредством силициев фотодиод, превръщащ светлината във фотонапрежение.

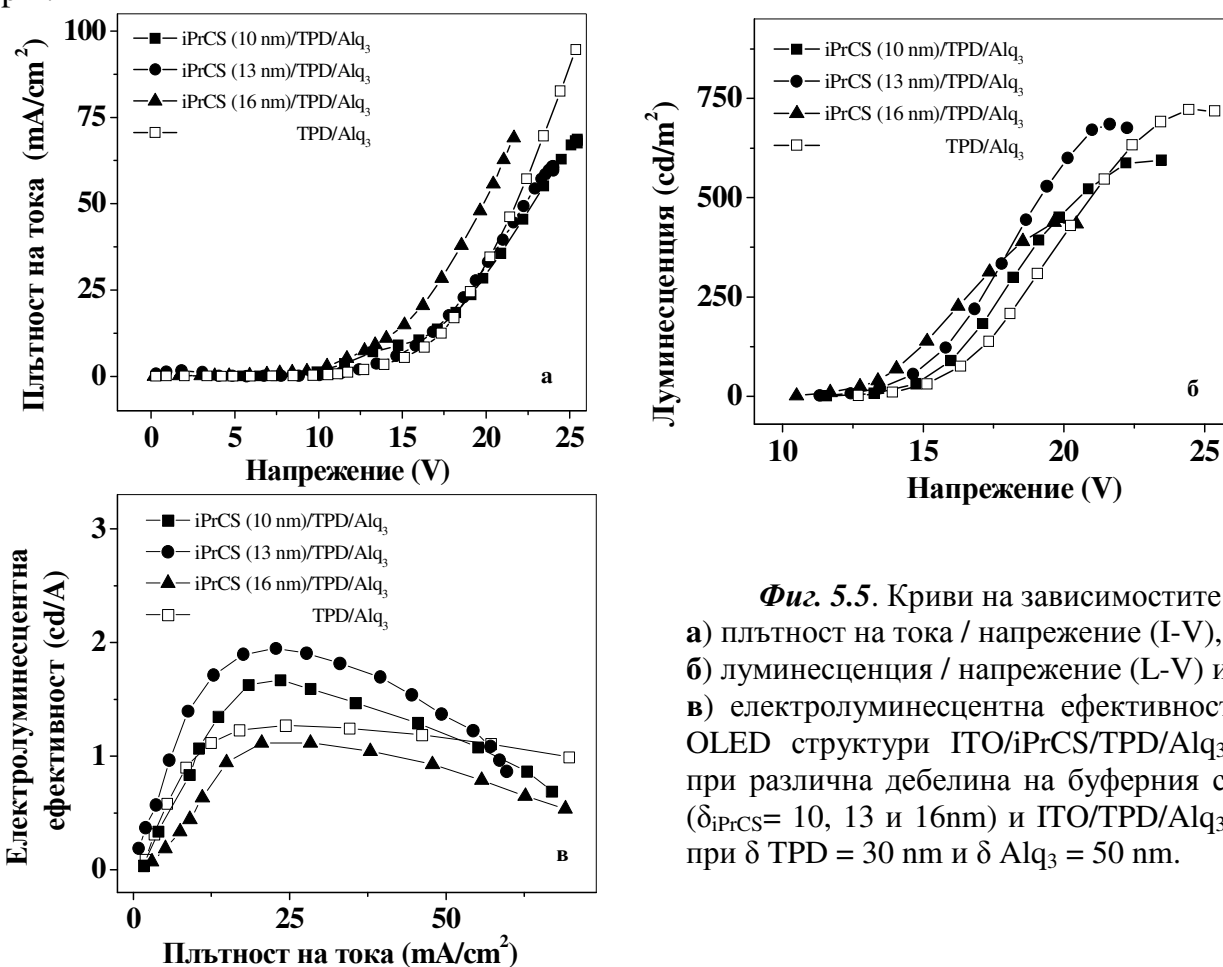
От тези измервания се определя запалващото напрежение (turn-on voltage), луминесценцията и времето на живот на OLED. Ефективността на излъчване (η_L) в [cd/A], се определя съгласно уравнението: $\eta_L = L / I$, където L е луминесценцията (в cd/m^2), а I е плътността на тока (в A/m^2) и се използва за определяне на свойствата на OLED.

Всички измервания са проведени с некапсуловани устройства (незащитени от атмосферните условия образци) с работна площ 1cm^2 , при стайна температура и атмосферни условия.

Влияние на буферния слой от iPrCS върху електрическите и електро-луминесцентни характеристики на OLED

Влияние на дебелината на слоя от iPrCS

Изследвани бяха два вида OLED структури: ITO/iPrCS/TPD/Alq₃/Al и ITO/TPD/Alq₃/Al като референтна структура, с дебелина на транспортиращия дупки TPD слой $\delta = 30\text{ nm}$ и на излъчващия Alq₃ слой $\delta = 50\text{ nm}$. Характеристиките на OLED с iPrCS като буферен слой бяха изучени в зависимост от дебелината на този слой. Три различни дебелини на полимерния филм ($\delta_{\text{iPrCS}} = 10, 13$ и 16 nm) бяха получени при отлагане чрез центрофугиране от 0.1; 0.2; 0.3 % разтвори на iPrCS в ТХФ при 2000 rpm.



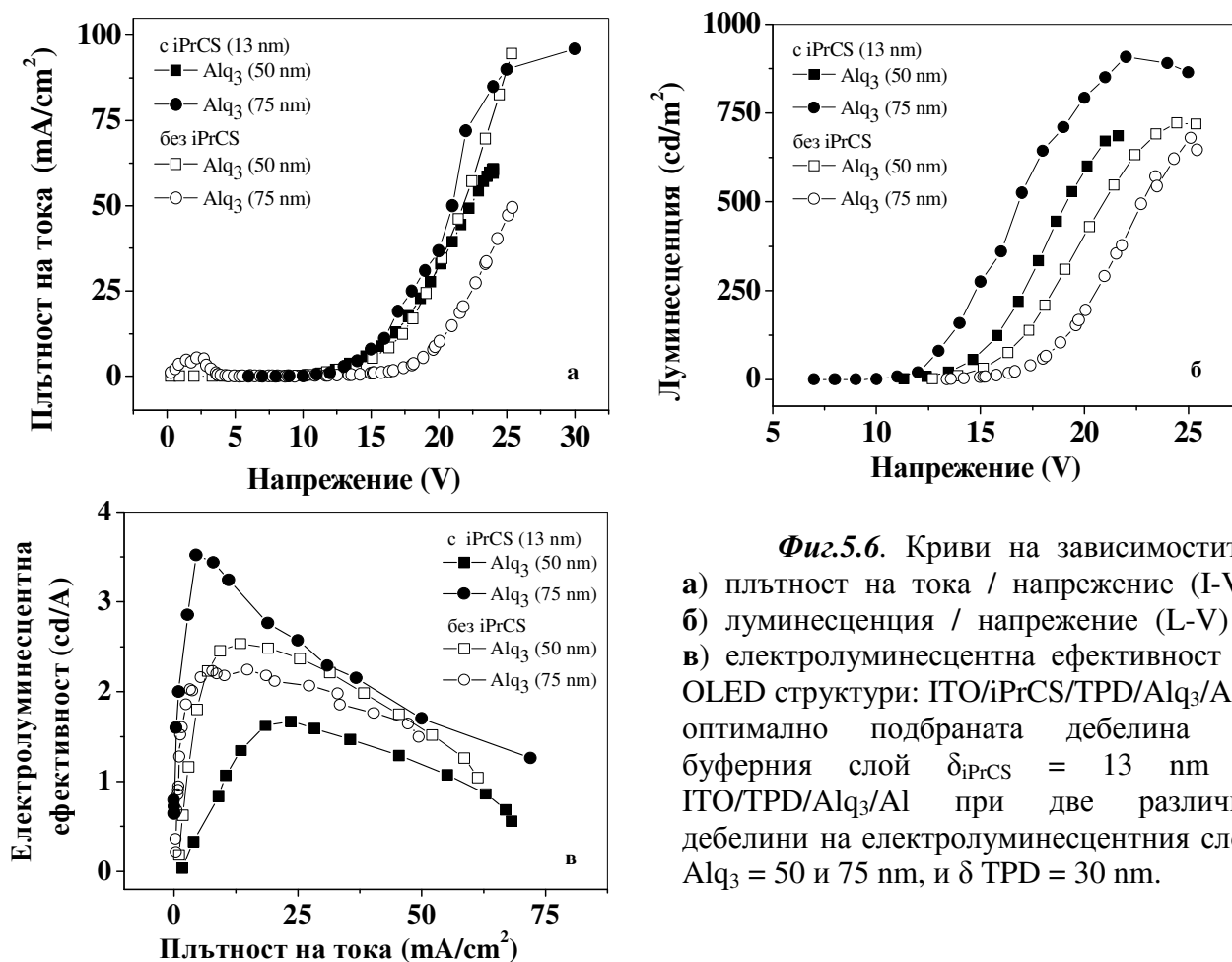
Фиг. 5.5. Криви на зависимостите:

а) плътност на тока / напрежение (I-V),
 б) луминесценция / напрежение (L-V) и
 в) електролуминесцентна ефективност за OLED структури ITO/iPrCS/TPD/Alq₃/Al, при различна дебелина на буферния слой ($\delta_{\text{iPrCS}} = 10, 13$ и 16 nm) и ITO/TPD/Alq₃/Al, при $\delta_{\text{TPD}} = 30\text{ nm}$ и $\delta_{\text{Alq}_3} = 50\text{ nm}$.

На **фигура 5.5** са представени резултатите получени за трите диода ITO/iPrCS/TPD/Alq₃/Al с различни дебелини на буферния слой и с еднакви дебелини на дупчесто-проводящия и на излъчващия слой, и за референтната структура без буферен слой. От типичните нелинейни характеристики плътност на тока / напрежение (I-V) (**фиг.5.5.а**), луминесценция / напрежение (L-V) (**фиг.5.5.б**) и електролуминесцентна ефективност (L-I) (**фиг.5.5.в**) се вижда, че с увеличаване на дебелината на iPrCS филм запалващото напрежение слабо намалява докато луминесценцията (L) и луминесцентната ефективност (η_L) на устройствата нарастват и достигат максимална стойност при дебелина 13 nm. Ефективността от 2 cd/A при 13nm iPrCS е почти 80% по-висока в сравнение с тази от 1.2 cd/A на референтната структура. Опитните резултати показват, че луминесценцията и луминесцентната ефективност на устройствата зависят съществено от дебелината на буферния слой. За разработване на OLED с добри характеристики най-подходящата дебелина на буферния слой е 13 nm.

Влияние на дебелината на електролуминесцентния слой

Изследвано бе и влиянието на дебелината на излъчващия Alq₃ филм върху работата и характеристиките на устройствата с оптимална дебелина на буферния iPrCS слой. Ефектът на две различни дебелини на електролуминесцентния Alq₃ слой (50, 75 nm) върху характеристиките на устройства с 13 nm iPrCS полимерен филм е представен на **фигура 5.6**. Вижда се, че луминесценцията (**фиг.5.6.б**) и електролуминесцентната ефективност (**фиг.5.6.в**) на устройствата с iPrCS са по-високи в сравнение със съответните референтни структури. Най-добри характеристики показва устройството с 75 nm излъчващ слой от Alq₃.



Фиг.5.6. Криви на зависимостите: а) плътност на тока / напрежение (I-V), б) луминесценция / напрежение (L-V) и в) електролуминесцентна ефективност за OLED структури: ITO/iPrCS/TPD/Alq₃/Al с оптимално избраната дебелина на буферния слой $\delta_{\text{iPrCS}} = 13 \text{ nm}$ и ITO/TPD/Alq₃/Al при две различни дебелини на електролуминесцентния слой Alq₃ = 50 и 75 nm, и $\delta \text{ TPD} = 30 \text{ nm}$.

Установено бе, че OLED с буферен слой от iPrCS и електролуминесцентен слой от 75 nm Alq₃ има най-ниско напрежение на запалване, най-висока луминесценция и най-висока ефективност. Получените резултати показват, че използваният за първи път от нас iPrCS като буферен слой значително подобрява характеристиките на диодите – намалява запалващото и работното напрежение, увеличава както яркостта така и ефективността на OLED, и удължава времето им на живот. Снимката на един такъв диод е представена на *фигура 5.7*.



Фиг.5.7. Снимка на изработен от нас светещ OLED със структура:ITO/ iPrCS/TPD/Alq₃/Al.

Въпреки че, запалващото и работното напрежение особено за референтната структура са сравнително високи, постигнатите ефективности на изучаваните диоди са доста близки до резултатите на други автори. Ефективността на нашата референтна структура с 75 nm електролуминесцентен Alq₃ слой при луминесценция 100 cd/m² е 1.89 cd/A при плътност на тока от 5.3 mA/cm², докато ефективността на OLED с буферен слой от iPrCS при същата луминесценция 100 cd/m² нараства повече от 1.5 пъти – до 3.11 cd/A при плътност на тока от 3.2 mA/cm². Wang и сътр. разработват OLED с буферен слой от флуорополимери - poly(tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylethers) (PFA). Достигнатата от тях ефективност на OLED със структура ITO/PFA (10nm)/Alq₃ (60nm)/Mg:Ag/Ag е 4.46 cd/A при плътност на тока 200 mA/cm², докато ефективността на конвенционален двуслоен OLED - ITO/NPB (40nm)/Alq₃ (60nm)/Mg:Ag/Ag е 3.81 cd/A при същите условия на техния експеримент. Ефективността на разработените от нас диоди с iPrCS при плътност на тока от 20 mA/cm² е 3.04 cd/A, доста близка до тази на OLED разработени от Okamoto и сътр. с буферен слой от тефлон със структура ITO/CF_x/NPB (60 nm)/Alq₃ (60nm)/LiF/Al, които при същата плътност на тока имат ефективност 3.4 cd/A. Максималната ефективност на разработените от нас диоди с буферен слой от iPrCS е 3.54 cd/A при плътност на тока 3.5 mA/cm².

Подобно подобряване на характеристиките на диод с 1 nm тефлонов буферен слой е наблюдавано от Qiu и сътрудници. Независимо от високото си съпротивление тънкия тефлонов филм повишава посредством „тунелиране“ инжекцията на дупки от анода от една страна и затруднява миграцията на индиевите йони в електролуминесцентния слой от друга. Авторите предполагат, че тефлоновият слой действа като преграда и пречи на дифузията на индия от ITO електрода в TPD слоя, като по този начин удължава времето на живот на устройството. Вероятно подобряването на електролуминесцентните характеристики на диодите с буферен слой от iPrCS има идентичен произход.

Може да се предположи, че съполимерът като изолатор намалява скоростта на движение на дупките и същевременно, поради специфичната структура и свойства на каликсареновите звена в полимерната молекула, подобрява инжекцията на дупките посредством тунелиране, което води до подобряване на баланса дупка-електрон в диодите.

Ефектът на морфологията

Характеристиките на OLED силно зависят от морфологията на изграждащите ги тънки функционални слоеве. Една изключително еднаква и непроменлива дебелина на всеки слой е необходима за изработването на устройствата. Това е заради факта, че неравностите могат да доведат до локализирано повишаване на електрическия ток, локализирано прегряване и постепенно разрушаване на OLED.

Индиево калаеният оксид е известен и широко използван като отличен електрод, но неговата морфология безспорно влияе на органичните слоеве отложени върху него. Дефектите в повърхностната морфология на ITO и образувателите се на места малки шипчета в процеса на неговото получаване могат да доведат до локална кристализация на дупчесто-проводящия и на излъчващия слой, да причинят изтъняване или пробиване на слоевете, което води до нестабилност на диода и намалява времето му на живот.

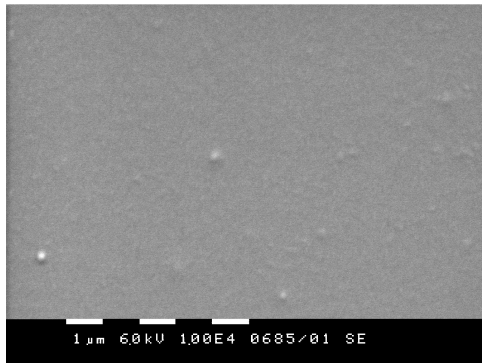
Повърхностната морфология на слоевете беше изучена чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) и атомно силова микроскопия (AFM).

SEM изображения на повърхността на центрофужно нанесен iPrCS слой и на вакуумно отложени последователно TPD, и Alq₃ тънки филми върху чисто ITO, и върху ITO с отложен върху него тънък филм от iPrCS са представени на *фигура 5.8, 5.9, 5.10 и 5.11*.

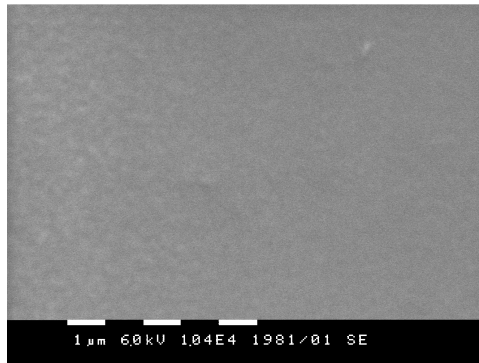
Повърхността на отложения върху ITO (*фиг.5.8.а*) тънък слой от 13 nm iPrCS (*фиг.5.8.б*) е аморфна и много гладка, без дефекти и напуквания. Подобна е повърхностната морфология и на свежо отложения слой от 30 nm TPD върху ITO (*фиг.5.9.а*). В този случай повърхността на електролуминесцентния Alq₃ слой отложен върху TPD също е гладка и равномерна (*фиг.5.9.б*). След 1 ден престой обаче при атмосферни условия се наблюдава силна кристализация на слоевете от TPD (*фиг.5.10*). TPD формира една островна структура с мехурчета (*фиг.5.10.а*), което е добра предпоставка за окисление и разрушаване на OLED. Процесът на рекристализация е започнал и при TPD/Alq₃ (*фиг.5.10.б*). Отлагането на Alq₃ върху TPD възпрепятства донякъде изкристализирането на TPD филма и от части подобрява морфологията на диода, но като цяло структурата след известно време < 24 часа става зърнеста. Това е една от вероятните причини за краткото време на живот на OLED със структура ITO/TPD/Alq₃. В същото време iPrCS филм остава стабилен с времето и повърхностната морфология на отложените върху него активни слоеве не показва никакви промени след 1 ден престой (*фиг.5.11*), което предполага по-добра стабилност на диодите с iPrCS като буферен слой. Това обяснява и техните по-добри електрооптични характеристики.

Изследваните образци на отложени тънки филми TPD върху iPrCS показват подредена и хомогенна повърхностна текстура (*фиг.5.11а*). Плътна и равна е и повърхността на отложения върху него 75nm тънък Alq₃ филм (*фиг.5.11б*). Никакви дефекти не се наблюдават при OLED структурите ITO/iPrCS, ITO/iPrCS/TPD и ITO/iPrCS/TPD/Alq₃ с буферния слой. Това е индикация, че полимерното покритие от iPrCS загладява неравностите на ITO слоя и същевременно спомага за формирането, и запазването на гладки аморфни, и еднородни молекулни филми от следващите слоеве.

Очевидно равномерната и непроменлива повърхност на тънкия iPrCS филм създава много по-подходящи условия за кондензацията на TPD филма в сравнение с ITO и подобрява съществено термичната стабилност на TPD слоя по време на работа на OLED.

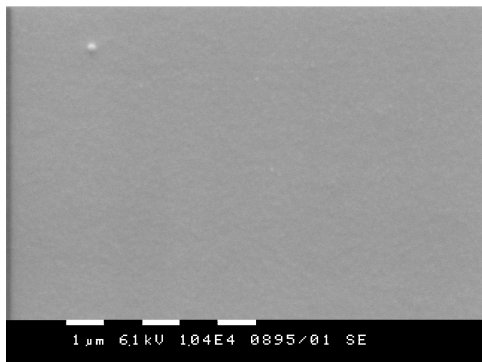


а) чисто ITO върху PET

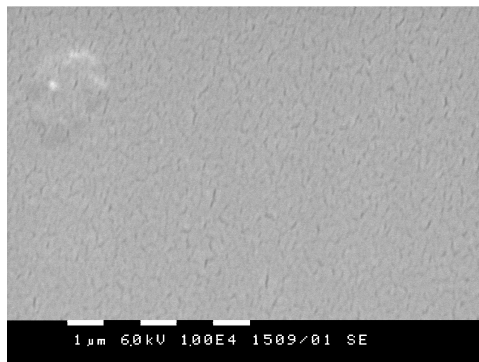


б) ITO / iPrCS

Фиг.5.8. SEM на повърхност на а) чисто ITO върху PET подложка, б) на ITO покрито с 13 nm слой iPrCS полимер

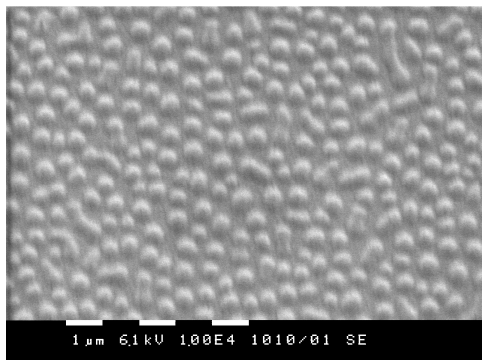


а) ITO/TPD

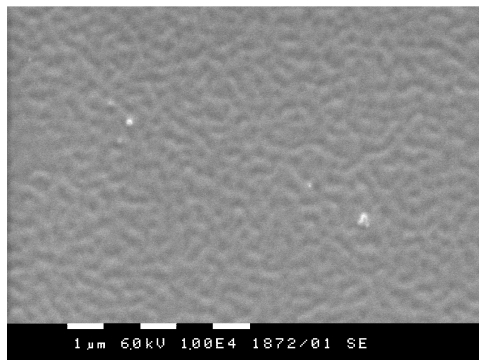


б) ITO/TPD/Alq₃

Фиг.5.9. SEM на последователно отложени тънки филми от 30 nm TPD и 75 nm Alq₃ върху ITO – непосредствено след отлагане

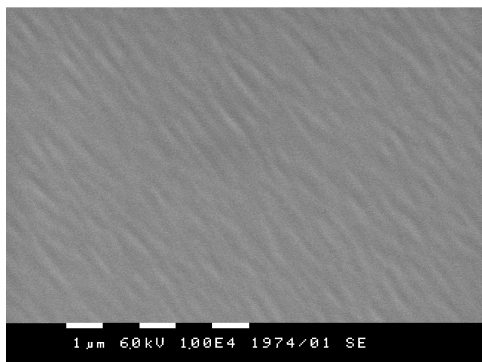


а) ITO/TPD

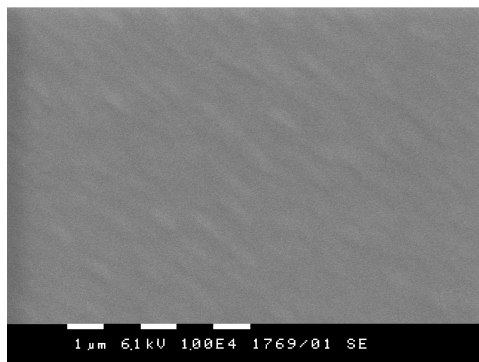


б) ITO/TPD/Alq₃

Фиг.5.10. SEM на последователно отложени тънки филми от 30 nm TPD и 75 nm Alq₃ върху ITO – един ден след отлагане



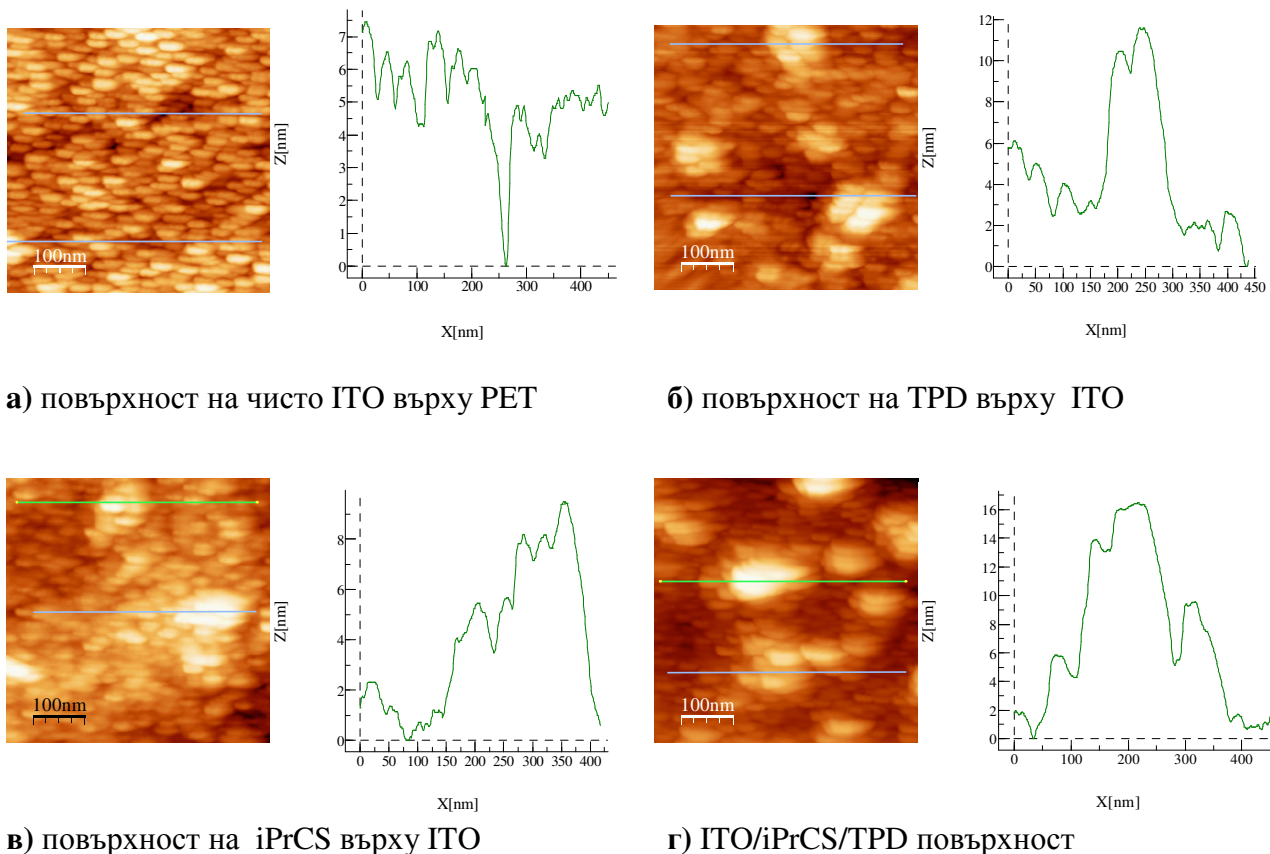
а) ITO/iPrCS/TPD



б) ITO/iPrCS/TPD/Alq₃

Фиг.5.11. SEM на последователно отложени тънки филми от TPD и Alq₃ върху ITO покрито с 13 nm тънък филм от iPrCS

Това се потвърждава и от изследванията на повърхностната морфология чрез AFM. Изображенията от AFM изследването са представени на **фигура 5.12**. Както се вижда повърхностната морфология на комерсиалното ITO покриващо PET подложката (**фиг.5.12.а**) е с равномерна финозърнеста повърхност, но с някои доста големи дефекти на места, които могат да предизвикат закъсявания и др. Изпареният TPD слой върху тази повърхност на ITO формира една зърнеста структура (**фиг.5.12.б**). Въвеждането на полимерния буферен слой покриващ ITO дупчиците, шипчетата и други съществуващи дефекти изравнява неговата повърхност (**фиг.5.12.в**). За отложения върху изучаваното буферно покритие TPD слой се наблюдава една доста заравнена и загладена зърнеста структура (**фиг.5.12.г**).



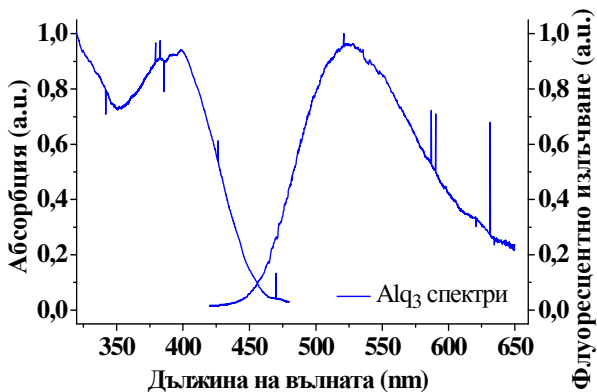
Фиг.5.12. AFM изображения и профил на сечение на повърхността на: **а)** чисто ITO, **б)** ITO/TPD, **в)** ITO/iPrCS и **г)** ITO/iPrCS/TPD

За разлика от бързо изкристализиращия TPD слой отложен върху чистото ITO, аморфната и хомогенна повърхност на TPD филма отложен върху буферното покритие от iPrCS, е много стабилна. Тези резултати показват, че полимерът успешно модифицира морфологията на филмите, което предотвратява рекристализация на дупчесто-проводящия слой (TPD) и на следващия отложен върху него излъчващ слой. Това определено рефлектира върху плътността на тока и луминесцентните характеристики на диодите. Вероятно по-високата T_g на полимера от тази на TPD подобрява устойчивостта на дупчесто-проводящия слой на Джауловата топлина, която се повишава при работата на OLED. Това води до подобряване характеристиките на диода.

Получените резултати показват, че буферният слой от iPrCS променя съществено морфологията на отложените слоеве, което очевидно е съществен параметър за подобряване на характеристиките на диодите.

Изследване на луминесценцията

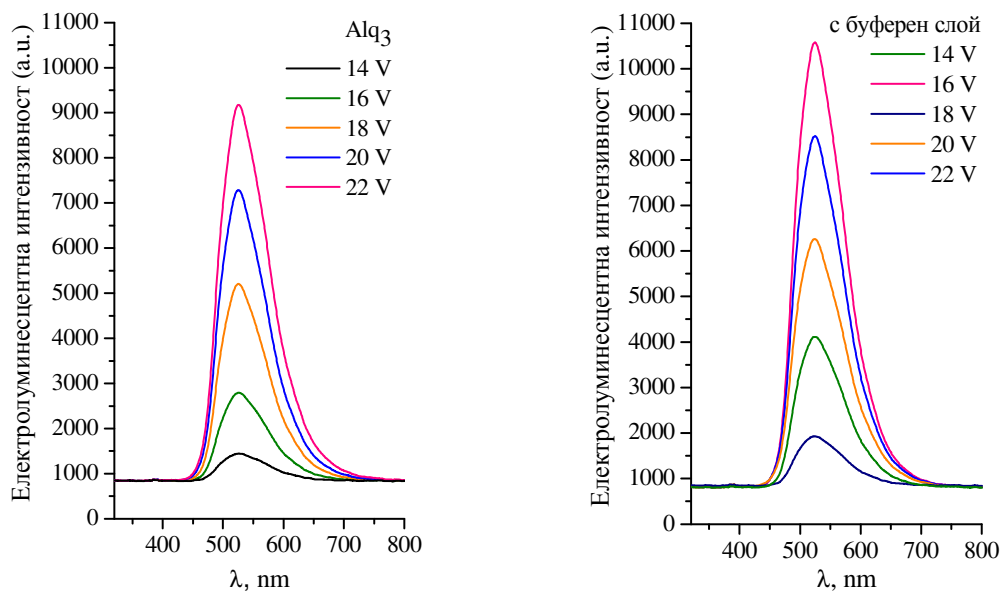
Флуоресцентният спектър на излъчващото съединение Alq_3 бе снет и сравнен с електролуминесцентните спектри на изследваните от нас OLED устройства.



Фиг.5.13. Абсорбционен и флуоресцентен спектър на 100 nm Alq_3 филм отложен върху стъклена подложка. Спектърът на вакуумно изпарения тънък Alq_3 слой беше измерен със спектрофлуориметър Perkin Elmer MPF 44.

Комплексът излъчва зелена светлина с максимум при 525 nm.

Електролуминесцентните спектри на двете изучавани OLED структури ITO/TPD/ Alq_3 /Al и ITO/iPrCS/TPD/ Alq_3 /Al, измерени при различни напрежения, са показани на фигура 5.14.



Фиг.5.14. Електролуминесцентни спектри на ITO/TPD/ Alq_3 и ITO/iPrCS/TPD/ Alq_3 OLED устройства при различни напрежения измерени с Ocean Optics HR2000+ спектрометър

Вижда се, че електролуминесцентните спектри и на двете устройства ITO/TPD/ Alq_3 /Al и ITO/iPrCS/TPD/ Alq_3 /Al са почти еднакви и идентични с флуоресцентния спектър на тънкия Alq_3 филм. Максимумите в спектрите на излъчване са при дължина на вълната 525 nm - на същото място като флуоресцентния пик на Alq_3 , което е доказателство, че iPrCS не влияе на излъчваната светлина. Това може да бъде обяснено с факта, че iPrCS не притежава емисионни свойства, при тези дебелини на слоя е прозрачен и не пречи на излъчването на светлината. Наблюдаваната емисия се дължи единствено на електролуминесценцията на Alq_3 .

В заключение трябва да се подчертае, че от iPrCS съполимер посредством сравнително лесния метод на центрофужно нанасяне могат да се формират много качествени, възпроизводими и стабилни тънки филми, които биха могли да намерят различни приложения.

Представените в рамките на дисертационния труд резултати недвусмислено показват, че iPrCS успешно може да се използва като буферен слой при изработването

на OLED с добри характеристики. Молекулната структура на iPrCS и неговата отлична термична стабилност не само спомагат за образуването на много качествени тънки филми модифициращи успешно повърхностната морфология на функционалните слоеве в OLED, но и допринасят за високата ефективност на диодите без да променят цвета на излъчваната светлина. iPrCS създава отлични възможности за оптимизиране на архитектурата на OLED, което подобрява значително техните характеристики.

Изводи:

1. Синтезирани са с висок добив (над 70%) по едноетапен метод *p*-изопропенилкаликс[*n*]арени.

2. Синтезирани са по едноетапен метод водоразтворими *p*-сулфокаликс[3]- и -[4]арени и *p*-диизопропенил-дисулфокаликс[4]арени. Проведените изследвания доказаха, че е възможна съвместната поликондензация и циклизация между *p*-изопропенилфенол и *p*-фенолсулфонова киселина с параформалдехид. Получените продукти, независимо от вида на каликсареновия цикъл, са водоразтворими.

3. Изследвана е възможността за присъединяване на дикарбоксилни киселини към двойната връзка на *p*-изопропенилкаликс[*n*]арени по електрофилен и радикалов механизъм. Установено е, че както при *p*-изопропенилкаликс[4]арена, така и при *p*-изопропенилкаликс[8]арена се получават напълно и частично модифицирани каликсаренови структури, независимо от големината на каликсареновата молекула и дължината на въглеродородната верига на присъединяваната киселина. Показано е, че частично модифицираните каликсаренови структури имат способността да реагират помежду си като образуват линейни полимерни каликсаренсъдържащи структури.

4. Изучена е свободната радикалова съполимеризация на *p*-изопропенилкаликс[8]арен със стирен. За целта е проведено изследване за намиране на подходящи реакционни условия (вид и количество инициатор, реакционна среда и реакционно време) за протичане на полимеризацията. Съполимеризацията е проведена с различни молни съотношения на мономерите, за да се установят оптималните условия за синтез на високомолекулни съполимери с добър добив. Сравнението на хомополимеризацията и съполимеризацията показва, че при установените реакционни условия съполимеризацията на мономерите протича с преимущество пред тяхната хомополимеризация. Мономерното молекулно съотношение и продължителността на полимеризационния процес се оказаха крайно съществени параметри за синтезиране на високомолекулни съполимери. Удължаването на реакционното време над 8 часа води до образуването на омрежени съполимерни продукти.

Изследвани са комплексообразуващите свойства на *p*-изопропенилкаликс[8]аренстирена и на *O*-ацетилирания *p*-изопропенилкаликс[8]аренстирен по отношение на метални катиони, като зависимост от молекулната маса на продукта и наличието на ацетатен заместител в „долна рамка”. Те са сравнени с тези на *p*-изопропенилкаликс[8]арена и неговия ацетилян аналог. Резултатите показват, че ацетилираните продукти са значително по-ефективни комплексообразуватели от неацетилираните, а съполимерите са с един порядък по-ефективни от самите каликсаренови молекули.

5. Разработена е методика за нанасяне на хомогенни, качествени и стабилни тънки филми от синтезирания от нас *p*-изопропенилкаликс[8]аренстиренов съполимер (iPrCS), които могат да намерят редица приложения.

За първи път е показано, че тънките iPrCS филми могат успешно да се използват като буферен слой в органичните светоизлъчващи диоди (OLED). Отличните филмообразуващи свойства на iPrCS го правят изключително подходящ за буферен слой в OLED, тъй като успешно модифицира морфологията на отложените върху него функционални слоеве (транспортращ дупки, излъчващ и др).

Установени са оптималните дебелини на буферния iPrCS слой и на излъчващия Alq₃ слой с цел разработване на OLED с добри характеристики. Показано е, че внасянето на буферния слой в OLED намалява запалващото и работното напрежение, повишава електролуминесценцията и електролуминесцентната ефективност, и удължава времето им на живот в сравнение с това на диодите без буферен слой.

Специфичната структура и свойства на каликсареновите звена в полимерната молекула на iPrCS, вероятно подобрява инжектирането на дупки посредством тунелиране, което води до подбръване на баланса дупка-електрон в OLED и значително подобрява ефективността на диодите. Високата температурна устойчивост на съполимера без съмнение е причина за нарастване на стабилността на диодите.

Справка за приносите в дисертационния труд

1. За първи път са синтезирани и охарактеризирани водоразтворими *p*-изопропенилсулфокаликс[4]арени и *p*-сулфокаликс[*n*]арени (*n* = 3, 4) по едноетапен метод. *p*-Изопропенилсулфокаликс[4]арените са уникални циклични съединения, притежаващи едновременно две функционални групи в “горна рамка”, благодарение на които лесно биха могли да участват в голям брой реакции и същевременно притежават много добра разтворимост, както в обичайните органични разтворители, така и във вода.

2. За първи път е изследвана възможността за модифициране на *p*-изопропенилкаликс[4]- и -[8]арени с дикарбоксилни киселини чрез присъединителни реакции към изопропениловата им група при „горна рамка” по електрофилен и радикалов механизъм.

3. За първи път е изследвана възможността за полимеризация на *p*-изопропенилкаликс[8]арени по радикалов механизъм. При съполимеризация със стирен, при различни молни съотношения на мономерите, са синтезирани *p*-изопропенилкаликс[8]аренстиренови съполимери, а от *O*-ацетилян *p*-изопропенилкаликс[8]арен и съответният *O*-ацетилян-изопропенилкаликс[8]аренстиренов съполимер.

4. За първи път са изследвани и сравнени комплексообразуващите свойства на *p*-изопропенилкаликс[8]аренстиреновия съполимер и неговия *O*-ацетилян *p*-изопропенилкаликс[8]аренстиренов аналог към метални катиони.

5. За първи път са изследвани филмообразуващите свойства на *p*-изопропенилкаликс[8]аренстиренов съполимер.

6. За първи път каликсаренов полимер е използван като функционален (буферен) слой в органични светоизлъчващи диоди (OLED) за повишаване ефективността и времето на живот на диодите.

Списък на публикациите свързани с дисертационния труд

Резултатите са публикувани в 3 работи излезли от печат и са представени на 4 научни конференции, две от които са международни.

Публикации:

1. Stojan Miloshev, Petia Petrova, Preparation of copolymers of p-Isopropenylcalix-[8]arene and Styrene, Polymer Bulletin 56, 485–494 (2006).
2. P. Petrova, S. Miloshev, N.Vladimirov, p-Isopropenylcalix[n]arene derivatives I. Modification of the upper rim of p-Isopropenylcalix[n]arenes with Dicarboxylic acids, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 3, 257-264, (2007)
3. P. K. Petrova, R. L. Tomova, R. T. Stoycheva-Topalova, St. M. Miloshev, Influence of p-isopropenylcalixarenestyrene copolymer buffer layer over Alq₃ based OLEDs, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 51, Number 3, 33210 (2010)/ DOI 10.1051/epjap/2010111.

Участия в научни конференции:

1. Fourth national conference by chemistry, 27-29 September 2001 Sofia, Bulgaria:
 - 1.1. “Modification of p-Isopropenylcalix[n]arenes on their upper rims with polyethylene glycols”, P. Petrova, St. Miloshev, P. Novakov
 - 1.2. „Синтез и охарактеризиране на водоразтворими p-изопропенилкаликс[n]арени”, Петя Петрова, П. Новаков
2. Jubilee scientific conference with international participation, 50 years University of Chemical Technology and Metallurgy, 4-5 June 2003, Sofia, Bulgaria.
 - 2.1. “Modification of p-Isopropenylcalix[n]arenes with Epichlorohydrin and Carbonic acids”, P. Petrova, St. Miloshev;
 - 2.2. “Poly(styrene) oligomers comprising p-Isopropenylcalixarenes units”, P. Petrova, St. Miloshev
3. OLLA - International Summer School, „Thin Solid Films for OLED’s and Optoelectronic Applications”, Krutyn, Poland, June 18-22, 2007. “Organic light-emitting diodes with a p-isopropenylcalixarenestyrene copolymer buffer layer”, P.Petrova, R.Tomova, R.Stoycheva-Topalova.
4. “2nd International Symposium on Flexible Organic Electronics (IS-FOE 09)”, 8-10 July 2009 in Porto Carras Hotel, Halkidiki, Greece, “Influence of p-isopropenylcalixarenestyrene copolymer buffer layer over Alq₃ based OLEDs” P. K. Petrova, R. L. Tomova, R. Stoycheva-Topalova, St. Miloshev

Цитати:

Stojan Miloshev, Petia Petrova, Preparation of copolymers of p-Isopropenylcalix[8]arene and Styrene, Polymer Bulletin 56, 485–494 (2006).

1. Birendra Babu Adhikari, Masaki Kanemitsu, Hidetaka Kawakita and Keisuke Ohto, Adsorption, Preconcentration and Separation of Lead Ions by Novel Calix[4]arene Tetracarboxylic Acid Based Polyvinyl Resin, Ion Exchange Letters 2, 42-45, (2009)

2. Tommaso Mecca, Francesca Cunsolo, Polycationic calix[8]arene receptors grafted onto polymeric matrix: smart material for heparin neutralization, *Polymers for Advanced Technologies*, Volume 21, Issue 10, pages 752–757, October 2010 / DOI: 10.1002/pat.1493 (first published online: 24 JUN 2009)
3. Birendra Babu Adhikari, Masaki Kanemitsu, Hidetaka Kawakita, Jumina, Keisuke Ohto, Synthesis and application of a highly efficient polyvinylcalix[4]arene tetraacetic acid resin for adsorptive removal of lead from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 341 – 353, doi:10.1016/j.cej.2011.06.015
4. Birendra Babu Adhikari, Manju Gurung, Hidetaka Kawakita, Jumina, Keisuke Ohto, Methylene crosslinked calix[6]arene hexaacarboxylic acid resin: A highly efficient solid phase extractant for decontamination of lead bearing effluents, *Journal of Hazardous Materials* 193 (2011) 200– 208
5. Birendra Babu Adhikari, Manju Gurung, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Solid phase extraction, preconcentration and separation of indium with methylene crosslinked calix[4]- and calix[6]arene carboxylic acid resins, *Chemical Engineering Science* 78 (2012) 144–154