

УДК 541.64:542.954

ОЛИГОФЕНИЛЕНЫ С АЦЕТОКСИАЦЕНАФТЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1993 г. А. И. Ковалев, М. М. Тепляков, О. В. Кармаза, П. В. Петровский, А. Л. Русанов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

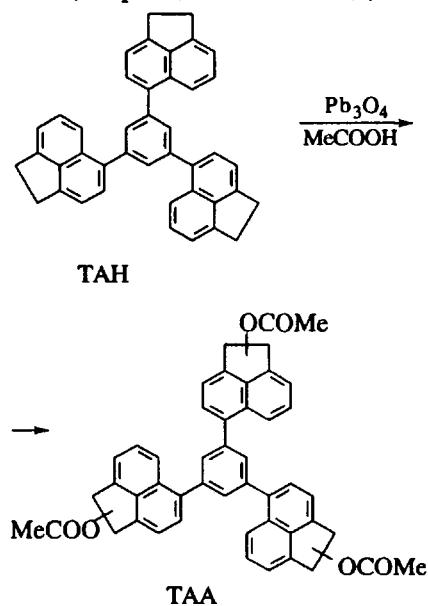
Поступила в редакцию 02.12.92 г.

Изучена модельная реакция окисления 1,3,5-*трис*-(5-аценафтенил)бензола тетраацетатом свинца. Показано, что процесс термического дезацетоксирования ацетоксиаценафтенильных групп интенсивно протекает при 200°C. Из аценафтенилсодержащего олигофенилена, полученного поликонденсацией 5-ацетилакенафтина с 4,4'-диацетилдифенилоксидом, в оптимальных для модельной реакции условиях синтезирован олигофенилен с ацетоксиаценафтенильными группами, который ступенчатой термообработкой (200 - 250°C) превращен в термостойкий трехмерный полимер.

Ранее на основе олигофениленов с аценафтенильными группами были получены полифенилены, обладающие высокими термическими характеристиками [1]. Однако предложенный метод синтеза аценафтенилсодержащих олигофениленов, являясь по существу лабораторным методом, неприемлем для проведения широкомасштабного получения перспективных полимеров.

В связи с этим нами разработан довольно простой способ синтеза олигофенилена с реакционноспособными ацетоксиаценафтенильными группами и изучена возможность его структурирования.

Условия превращения аценафтенильных групп олигофенилена в ацетоксиаценафтенильные находили с помощью модельной реакции окисления 1,3,5-*трис*(5-аценафтенил)бензола (ТАН) свинцовыми суриком в присутствии уксусной кислоты (тетраацетатом свинца)



В оптимальных условиях окисления продукт представлял собой вещество, которое с помощью спектральных методов было идентифицировано как 1,3,5-*трис*-(ацетокси-5-аценафтенил)бензол (ТАА).

В ИК-спектре ранее не описанного ТАА по сравнению со спектром ТАН возникают интенсивные полосы поглощения при 1035, 1245 и 1720 cm^{-1} , обусловленные колебаниями сложноэфирной группы [2]. ТАА не дает в масс-спектре молекулярный ион, а проявляется в виде иона 528, что соответствует массе дезацетоксированного ТАА или, что одно и то же, массе молекулярного иона 1,3,5-*трис*-(5-аценафтенил)бензола (ТАЛ).

В ПМР-спектре ТАА (рис. 1) при 2.1 м. д. имеется сигнал, соответствующий протонам ацетоксигруппы. Сложный характер сигнала свидетельствует, по-видимому, об изомерии в положении этой группы. В спектре также вместо синглетного сигнала при 3.45 м. д., свойственного аценафтенильным группам ТАН, появляются сигналы 3.4 (1H, *dd*, $^2J_{\text{HH}} = 18.0 \text{ Гц}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Гц}$), 3.9 (1H, *dd*, $^2J_{\text{HH}} = 18.0 \text{ Гц}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Гц}$) и 6.6 м. д. (1H, *dd*, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Гц}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Гц}$), характерные для трех алициклических протонов в монозамещенных аценафтенильных группах.

Для изучения возможности превращения ацетоксиаценафтенильных групп в аценафтенильные термохимическим методом проведено исследование ТАА с помощью динамического ТГА. Как видно из рис. 2, образец этого соединения начинает терять массу при 150°C, а интенсивная потеря массы происходит при 200°C. На основании результатов динамического ТГА образцов ТАН, ТАЛ и ТАА можно предположить, что уменьшение массы последнего соединения при температуре порядка 200°C связано с отщеплением моле-

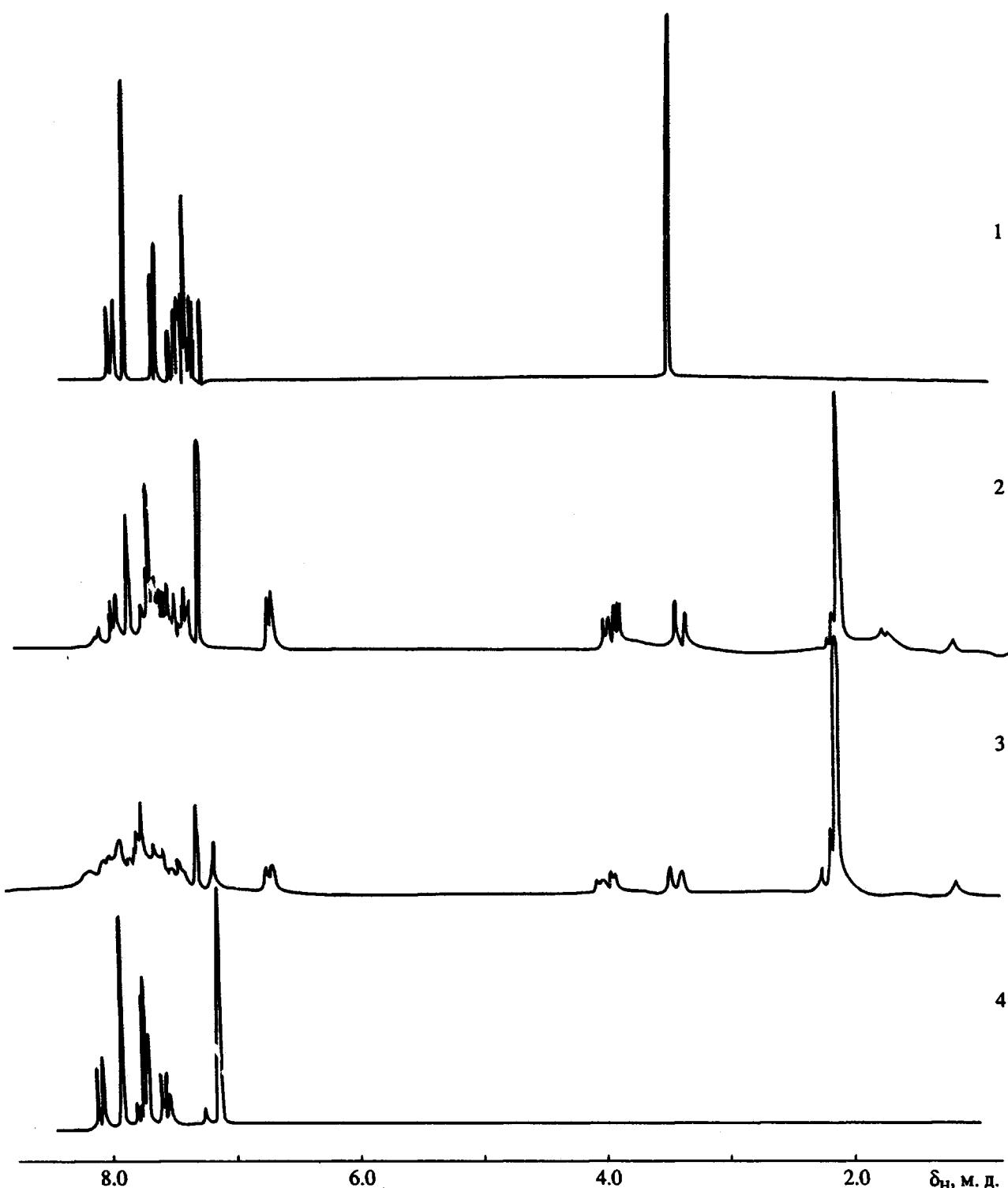


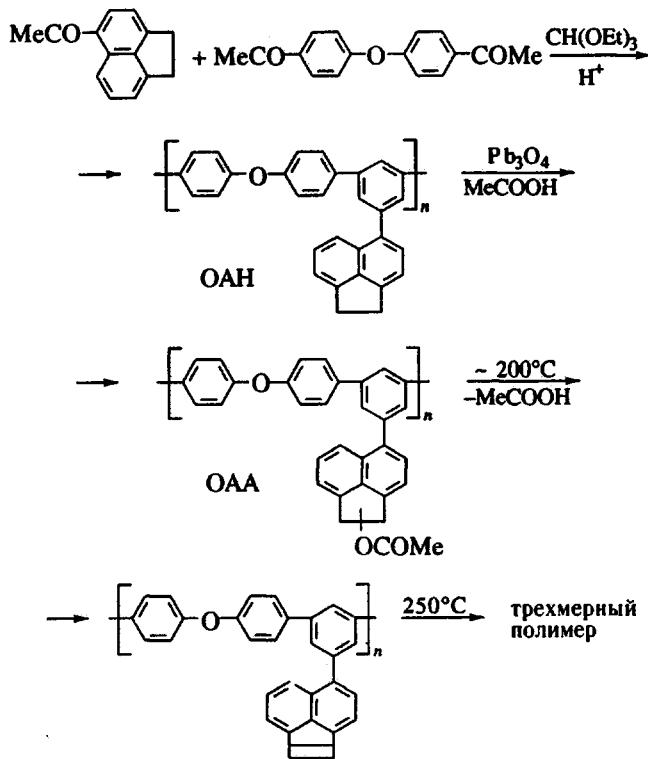
Рис. 1. ПМР-спектры образцов ТАН (1), ТАА (2, 3) и ТАЛ (4) до (1,2,4) и после прогревания при 200°C (3).

кул уксусной кислоты, т.е. с протеканием процесса термического дезацетоксилирования.

Для подтверждения этого предположения методом ПМР осуществлено исследование образца ТАА, прогретого при 200°C в инертной атмо-

сфере в течение 20 мин. Как видно из рис. 1, в этом образце имеются соединения, в которых наряду с остаточными ацетоксиафенильными группами появляются аценафтиленильные группы (синглет при 7.1 м. д.).

На основании результатов, полученных при изучении модельной реакции, в оптимальных условиях проведен синтез олигомерных продуктов и трехмерных полимеров на их основе по схеме



Вначале совместной полициклоконденсацией 4,4'-диацетилдифенилолоксида с 5-ацетилаценафтеном синтезировали олигофенилен с аценафтенильными группами (**ОАН**). В приведенной схеме реакции формула ОАН является идеализированной, так как в процессе полициклоконденсации кроме тризамещенных бензольных колец образуются, хотя и в меньшем количестве, дипноевые и другие дефектные фрагменты. Молекулы ОАН содержат также концевые ацетильные группы. Так, по данным ПМР (рис. 3а) в спектре ОАН наряду с сигналами ароматических протонов (6.9 - 8.1 м. д.) и этиленовых протонов аценафтенильных групп (3.4 м. д.) содержатся сигналы метильных протонов, относящихся к ацетильной группе (2.6 м. д.) и дипноевому фрагменту (2.75 м. д.). В ИК-спектре ОАН (рис. 3б) присутствуют полосы поглощения в областях 1660 и 1680 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ соответственно в дипноевом фрагменте и ацетильной группе [3].

Обработкой ОАН тетраацетатом свинца синтезировали олигофенилен с ацетоксиаценафтенильными группами (**ОАА**), строение которого подтверждено с помощью ПМР- и ИК-спектроскопии. В ПМР-спектре ОАА (рис. 3а) по сравнению со спектром исходного олигофенилена появляется сигнал протонов ацетоксигруппы (2.0 м. д.), а также присутствуют сигналы трех

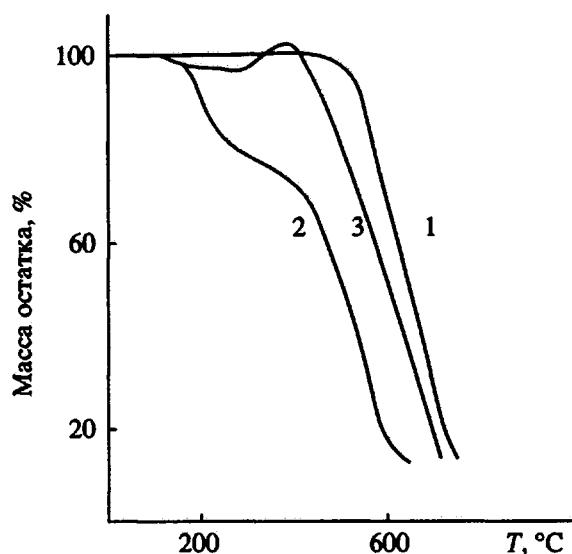


Рис. 2. Динамический ТГА на воздухе образцов ТАН (1), ТАА (2) и ТАЛ (3).

алициклических протонов монозамещенной аценафтенильной группы (3.4, 3.9 и 6.6 м. д.) вместо сигнала этиленовых протонов незамещенной аценафтенильной группы (3.4 м. д.).

ИК-спектр ОАА (рис. 3б) в отличие от спектра ОАН содержит интенсивные полосы 1035, 1245 и 1720 cm^{-1} , обусловленные колебаниями сложноэфирной группы.

Трехмерные полимеры получали ступенчатой термообработкой ($200 - 250^\circ\text{C}$) непосредственно ОАА, объединив тем самым термическое дезацетоксилирование и процесс структурирования в один процесс, минуя стадию выделения аценафтиленилсодержащего олигофенилена. Такой полимер по своей термостойкости (рис. 4) практически не отличается от полимера, полученного на основе олигофенилена с аценафтиленильными группами [1] и структурированного при 250°C .

Аналогичная картина наблюдается при исследовании теплостойкости полимера с помощью плоскостного пластометра ПП-1 при удельном давлении 20 МПа (рис. 5). Это обстоятельство свидетельствует об образовании на основе ОАА трехмерного полимера, имеющего частоту сетки, как у полимера на основе олигофенилена с аценафтиленильными группами [1], что косвенно подтверждает высокую степень превращения ацетоксиаценафтенильных групп в аценафтиленильные при выбранном режиме термообработки.

Таким образом, при использовании таких легкодоступных реагентов, как свинцовый сурик и уксусная кислота, удается получить олигофенилен, который в процессе термообработки за счет

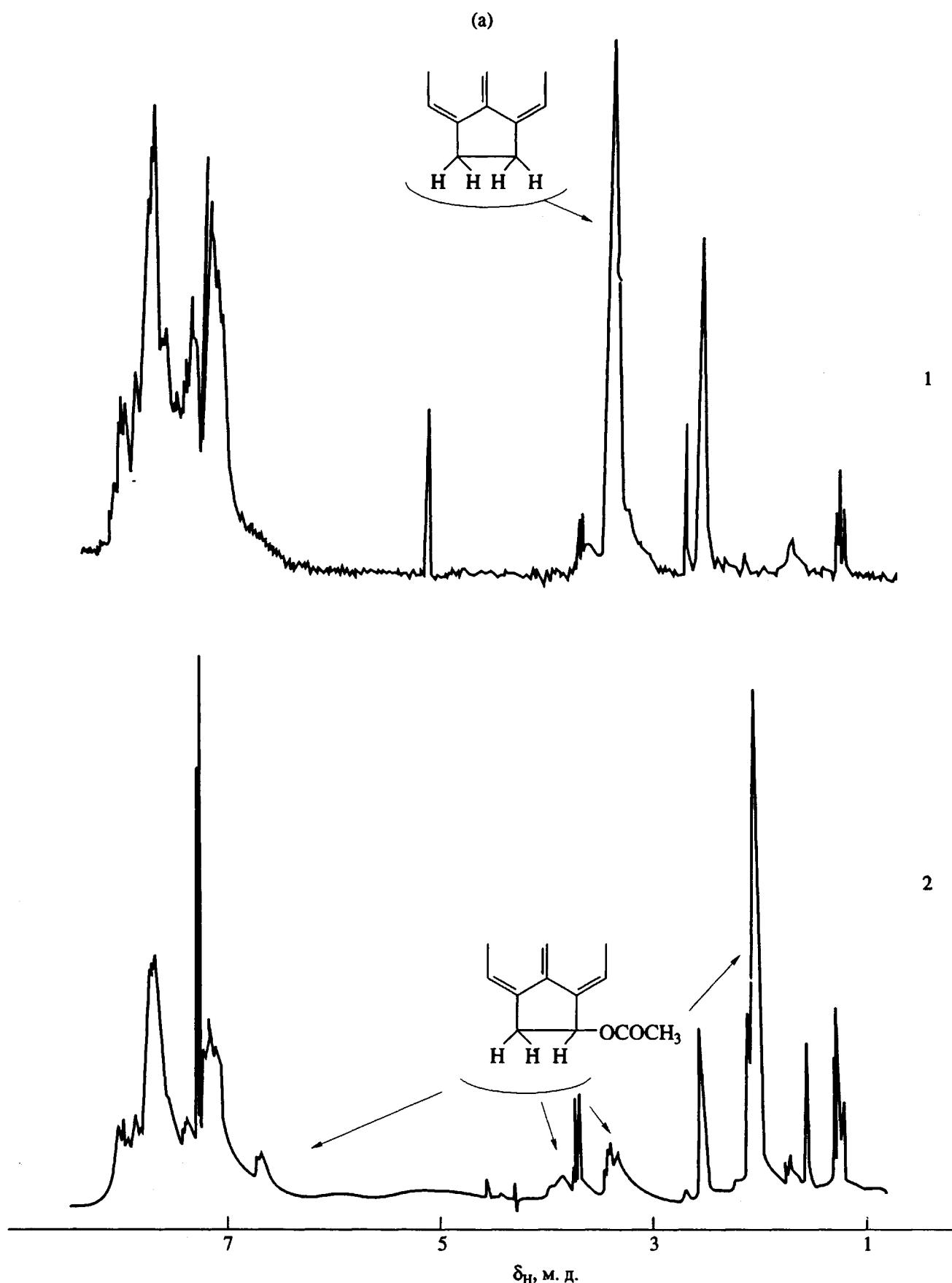


Рис. 3а. ПМР-спектры ОАН (1) и ОАА (2).

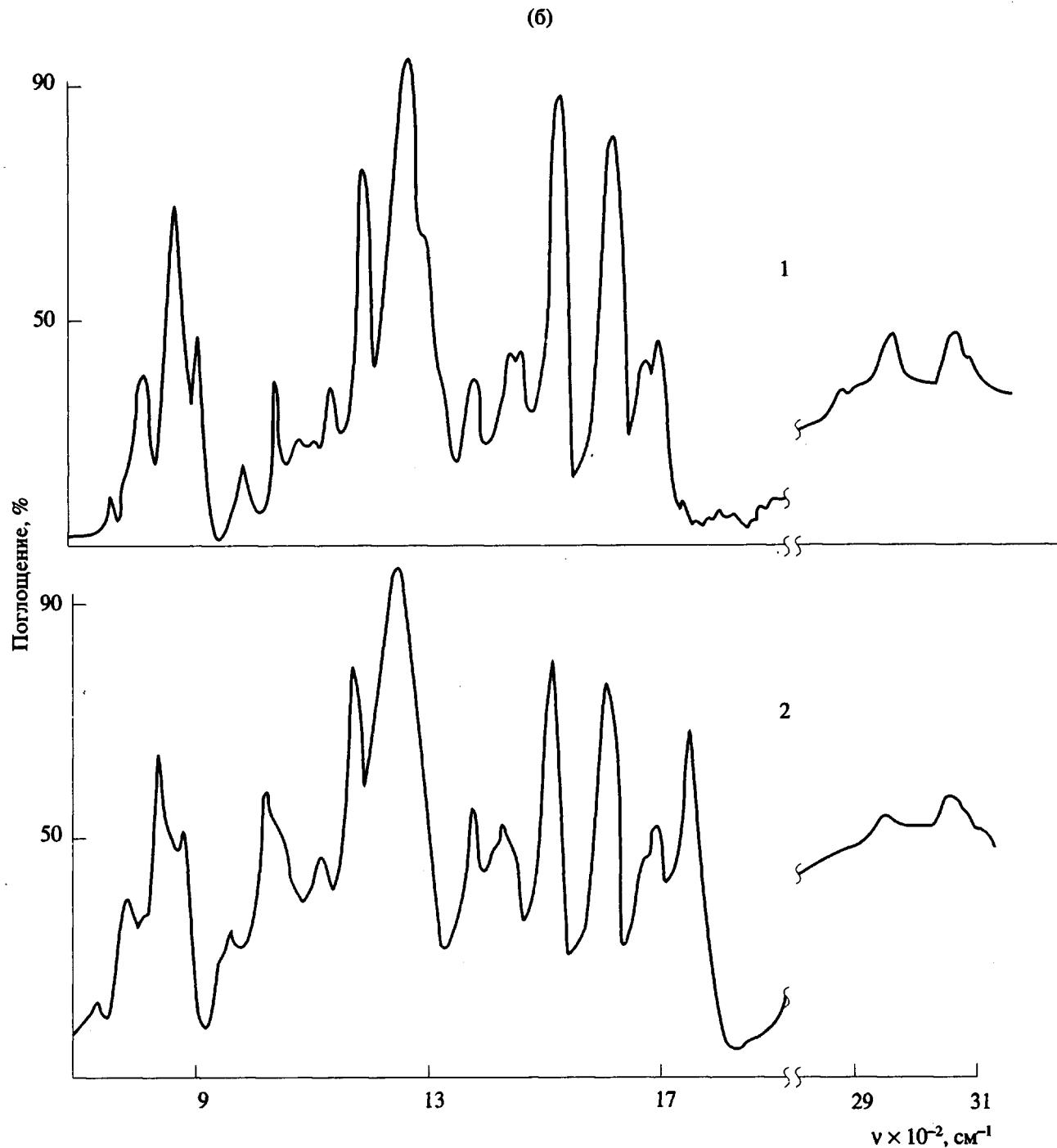


Рис. 36. ИК-спектры ОАН (1) и ОАА (2).

реакций аценафтиленильных групп превращается в термо- и теплостойкий трехмерный полимер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

ТАН синтезировали согласно методике [4]; $T_{пл} = 320^{\circ}\text{C}$ (определен по результатам ДСК в азоте, по лит. данным [4] $T_{пл} = 308^{\circ}$). 4,4'-Ди-

цетилдифенилоксид перекристаллизовывали из этанола; $T_{пл} = 101 - 102^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [5] 102.5°C). 5-Ацетилаценафтен синтезировали согласно методике [6] и перекристаллизовывали из метанола; $T_{пл} = 68 - 69^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [6] 70°C). Ортомуравинный эфир перегоняли при атмосферном давлении над K_2CO_3 , отбирая фракцию с $T_{кпп} = 143 - 145^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.3925$ (по лит. данным [7] $n_D^{20} = 1.391$).

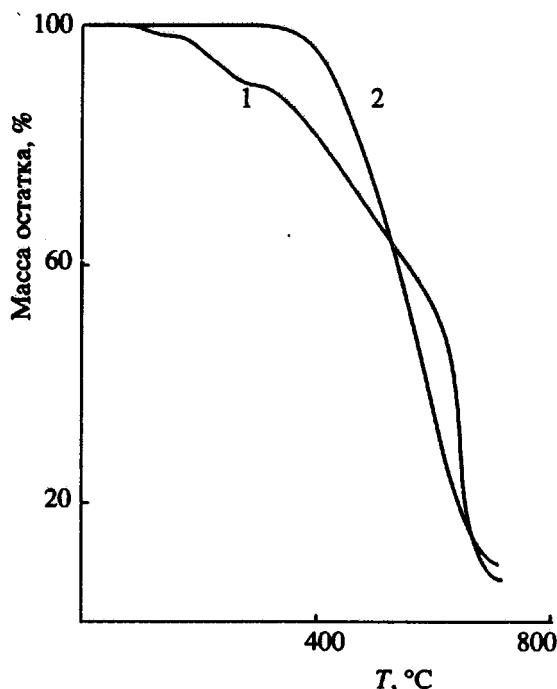


Рис. 4. Динамический ТГА на воздухе образцов ОАА до (1) и после прогревания при 250°C (2).

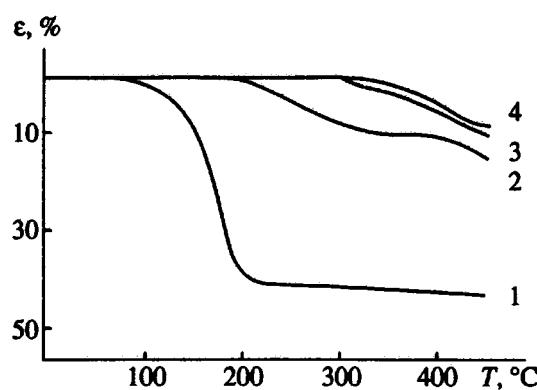


Рис. 5. Деформационные кривые ОАА до (1) и после термообработки при 200 (2), 250 (3) и 300°C (4).

Синтез ТАА

К раствору 1.05 г (2 ммоля) ТАН и 20 мл уксусной кислоты в 80 мл хлороформа добавляли 8.5 - 14.5 г (12.4 - 21.6 ммоля) свинцового суртика, после чего кипятили реакционный раствор. По окончании реакции фильтрованием отделяли, а затем упаривали маточный раствор. Выход 54 - 77%; $T_{пл} = 175 - 177°C$.

Синтез ОАН

25.4 г (0.1 моля) 4,4'-диацетилдифенилоксида, 19.6 г (0.1 моля) 5-ацетилаценафтина и 60 мл

(0.36 моля) ортомуравиного эфира растворяли в 200 мл бензола. Затем через реакционный раствор при 20°C и перемешивании пропускали ток сухого HCl. По окончании реакции олигомер осаждали этанолом. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили при 20°C. Выход 86%, $T_{размг} = 185 - 210°C$, приведенная вязкость 0.5%-ного раствора 0.09 дL/g (CHCl_3 , 25°C).

Синтез ОАА

К раствору 2.3 г ОАН в 80 мл хлороформа добавляли 20 мл уксусной кислоты и 8.4 г свинцового суртика. Затем реакционный раствор кипятили. По окончании реакции раствор отфильтровывали и упаривали. Выход 99%, $T_{размг} = 170 - 200°C$, приведенная вязкость 0.5%-ного раствора 0.11 дL/g (CHCl_3 , 25°C).

ОАА термообрабатывали методом горячего прес-сования при удельном давлении 100 МПа в течение 1 ч либо в атмосфере инертного газа в конденсационных пробирках в течение 4 ч.

Термомеханические испытания проводили на плоскостном пластометре ПП-1 [8] при удельной нагрузке 20 МПа и скорости нагревания 10 град/мин.

ТГА осуществляли на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, ПМР-спектры – на приборе "Bruker WP-200-SY" (200, 13 МГц). Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе "Kratos MS-890".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тепляков М.М., Ковалев А.И., Хотина И.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1683.
2. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Shishkina M.V., Teplyakov M.M., Chebotarev V.P., Korshak V.V. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. No. 12. S. 3475.
4. Vuu-Hoi N.P., Delcey M., Jacquignon P., Perin F. // J. Heterocycl. Chem. 1968. V. 5. № 2. P. 259.
5. Neville R.G., Rosser R.W. // Makromol. Chem. 1969. B. 123. S. 19.
6. Gore P.H., Jehangir M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans 2. 1979. No. 12. P. 3007.
7. Fluka Catalogue: Chemika-BioChemika. Switzerland, Buchs, 1990/91. S. 1299.
8. Лиознов Б.С., Краснов А.П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М.: Металлургия, 1971. С. 96.

Oligophenylenes with Acetoxyacenaphthetyl Groups and Polymers on Their Basis

A. I. Kovalev, M. M. Teplyakov[†], O. V. Karmaza, P. V. Petrovskii, and A. L. Rusanov

*A. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Ul. Vavilova 28, Moscow 117813, Russia*

Abstract – A model reaction of 1,3,5-tris(5-acenaphthetyl)benzene oxidation with lead tetraacetate was studied. It was shown that thermal desacetoxylation of acetoxyacenaphthetyl groups is intensive at 200°C. Acenaphthetyl-containing oligophylene, synthesized by polycyclocondensation of 5-acetylacenaphthene with 4,4'-diacetyl diphenyl oxide was used, under optimum conditions for the model reaction, to prepare oligophylene with acetoxyacenaphthetyl groups. The latter compound was then converted into a thermally stable three-dimensional polymer by stepped treatment at 200 - 250°C.