

УДК 541.64:542.954

ОЛИГОФЕНИЛЕНЫ С АЦЕНАФТИЛЕНИЛЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ И СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1994 г. А. И. Ковалев, М. М. Тепляков, А. Л. Русанов

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

Поступила в редакцию 02.11.93 г.

Синтезированы новые олигофенилены с 3,6- и 3,8-аценафтениленовыми и 3,6- и 3,8-аценафтиленовыми фрагментами. Строение олигомеров подтверждено результатами ПМР- и ИК-спектроскопии. Показано, что полученные при 250°C полимеры на основе олигофениленов с аценафтениленовыми фрагментами имеют высокую теплостойкость; температура начала деформации превышает 200°C и зависит от структуры олигомера.

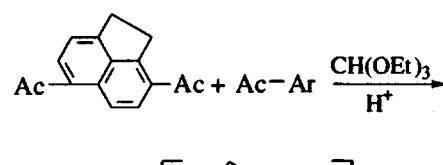
Ранее [1] были синтезированы олигофенилены с аценафтенильными группами (ОАНФ) путем совместной полициклоконденсации кеталей ацетилаценафтенена и ацетофенона с кеталем ди-ацетилароматического соединения с последующим дегидрированием образовавшихся аценафтенинодержащих олигофениленов. Было найдено, что ОАНФ за счет реакций аценафтенильных групп при 250°C превращаются в трехмерные полимеры, обладающие высокой термо- и теплостойкостью [1, 2].

С целью изучения возможности дальнейшего улучшения термических характеристик полифениленов за счет образования более густосетчатого полимера предполагалось синтезировать олигофенилен с повышенным содержанием реакционноспособных групп аценафтенилового типа. Для этого последние вводили не только в боковую цепь олигомера (аценафтенильные группы), но и в основную – в виде аценафтениленовых фрагментов. Это достигалось путем использования на стадии синтеза аценафтенинодержащего олигофенилена в качестве ацетилароматических соединений моно- и диацетилаценафтенов. Для сравнения были синтезированы также олигофенилены, содержащие реакционноспособные группы аценафтенилового типа только в виде аценафтениленовых фрагментов за счет использования в качестве аценафтенинодержащего мономера только диацетилаценафтенена.

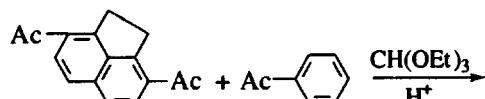
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез олигофениленов с аценафтениленовыми фрагментами (ОАНФ) осуществляли по реакции совместной полициклоконденсации 3,6- и 3,8-

диацетилаценафтина сmonoацетилароматическим соединением (ацетилаценафтен или ацетофенон)



ОАНФ-1,2



ОАНФ-3

где Ac = -COMe. Ar = (ОАНФ-1); (ОАНФ-2).

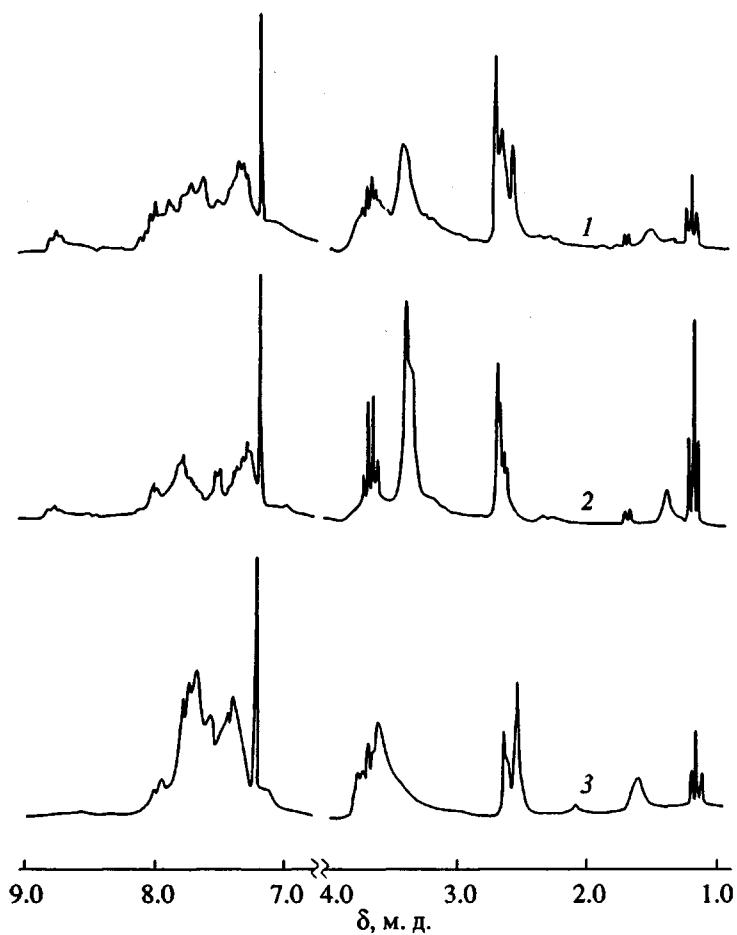


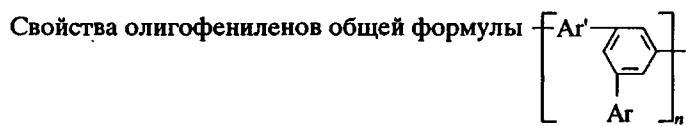
Рис. 1. ПМР-спектры ОАЛФ-1 (1), ОАЛФ-2 (2) и ОАЛФ-3 (3).

Некоторые свойства этих олигофениленов приведены в таблице. Все ОАНФ представляют собой порошкообразные вещества, растворимые в ряде органических растворителей, таких как

хлороформ, диоксан, ДМФА, тетрахлорэтан и N-метилпирролидон.

В ПМР-спектрах ОАНФ-1 и ОАНФ-2 (рис. 1, спектры 1, 2) имеются сигналы этиленовых

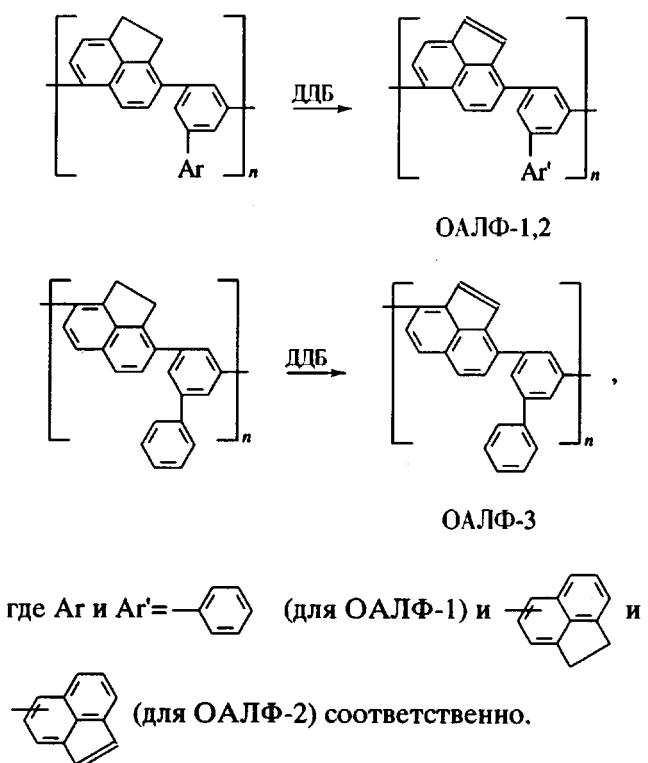
Свойства олигофениленов общего формулы



Исходный олигофенилен					Дегидрированный олигофенилен			
Ar'	Ar	выход, %	$\eta_{\text{пп}}$ (25°C, CHCl ₃), дли/г	T _{пл} , °C	D_{1420}/D_{1600}	выход, %	T _{пл} , °C	D_{1420}/D_{1600}
		76	0.07	215 - 245	0.17	112	Не плавится	1.07
		75	0.05	215 - 230	0.31	126	То же	1.41
		77	0.03	200 - 220	0.21	113	»	1.15

протонов в областях 3.4 и 3.6 м. д., а также сигнал ароматического протона в положении 5 при 8.7 м. д., характеризующие 3,6-аценафтениленовые фрагменты [3], причем относительная интенсивность сигнала в области 3.4 м. д. у ОАНФ-2 значительно выше, чем у ОАНФ-1 из-за перекрывания сигналов аценафтениленовых фрагментов и аценафтенильных групп. Наличие в спектре ОАНФ-3 (рис. 1, спектр 3) сигнала этиленовых протонов в области 3.6 м. д. по аналогии со спектром исходного соединения – 3,8-диацетилаценафтилена [4] характеризует 3,8-аценафтениленовые фрагменты. Кроме того, спектры всех олигофениленов содержат несколько сигналов метильных протонов, свойственные для сигналов концевых ацетильных групп, фрагментов дипи-нового типа [3 - 6], а также молекул сольватирующего олигомера этанола (3.7 (2H, *q*, CH₂), 1.4 - 1.6 (1H, *s*, OH) и 1.2 м. д. (3H, *t*, CH₃).

Аценафтениленсодержащие олигофенилены (ОАЛФ) были синтезированы дегидрированием соответствующих ОАНФ 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном (ДДБ)



Некоторые свойства синтезированных ОАЛФ приведены в таблице. ОАЛФ представляют собой порошкообразные вещества, имеющие несколько худшую растворимость, чем ОАНФ. В частности, наблюдается практически полная потеря растворимости олигомеров в таких органических растворителях, как хлороформ, диоксан и тетрахлорэтан. Завышенное значение выхода ОАЛФ связано, по-видимому, с частичным образованием комплексов ДДБ с аценафтениленовыми фрагментами

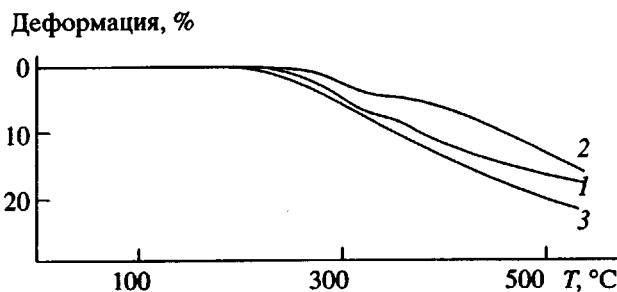


Рис. 2. Деформационные кривые полимеров на основе ОАЛФ-1 (1), ОАЛФ-2 (2) и ОАЛФ-3 (3), полученных при 250°C.

ментами и аценафтенильными группами, что и приводит к ухудшению растворимости.

В ИК-спектрах ОАЛФ по сравнению со спектрами ОАНФ резко увеличивается относительная интенсивность полосы 1420 см⁻¹ (таблица) и уменьшается относительная интенсивность полосы 2920 см⁻¹, что является характерным для превращения аценафтениленсодержащих олигомеров в аценафтениленсодержащие [1]. Кроме того, в спектрах ОАЛФ присутствует также полоса 2240 см⁻¹, относящаяся, вероятно, к комплексным группам [1].

Исследование теплостойкости образцов полимеров, полученных структурированием ОАЛФ при 250°C, показало (рис. 2), что наиболее высокой теплостойкостью обладает полимер на основе олигофенилена, содержащего реакционноспособные группы аценафтениленового типа как в основной, так и в боковой цепях (ОАЛФ-2). Это можно объяснить образованием более густосетчатого полимера по сравнению с полимерами на основе олигофениленов, содержащих только аценафтениленовые фрагменты. Однако, хотя температура начала деформации у полимера на основе ОАЛФ-2 на 60°C выше, чем у полимера, полученного в тех же условиях из ОАЛ-1 [1], при температурах выше 400°C характер деформационных кривых этих полимеров в основном идентичен. Более низкую теплостойкость полимеров на основе олигофениленов с аценафтениленовыми фрагментами (ОАНФ-1 и ОАНФ-3) по сравнению с полимером на основе олигофенилена с аценафтенильными группами (ОАЛ-1) [1] можно, по-видимому, объяснить большей жесткостью полимерной цепи ОАЛФ, что не позволяет всем реакционноспособным группам взаимодействовать между собой, а это в свою очередь приводит к образованию более редкой сетки.

Таким образом, введение в аценафтениленсодержащий олигофенилен реакционноспособных групп аценафтениленового типа в виде аценафтениленовых фрагментов хотя и позволило получить полимер, обладающий высокой теплостой-

костью, но не привело к существенному улучшению этого показателя по сравнению с известным полимером на основе аценафтиленилсодержащего олигофенилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетофенон перегоняли при 201 - 202°C/750 мм рт. ст., $n_D^{25} = 1.5320$ (1.5322 [7]).

Ацетилаценафтен синтезировали по методикам синтеза 5-ацетилаценафтина [3, 8]. Судя по результатам ПМР (соотношение высот интегральных кривых метильных групп, имеющих хим. сдвиги 2.64 и 2.71 м. д.), продукт представлял собой 5-ацетилаценафтен с примесью 10% 3-изомера, $T_{пл} = 59 - 65^\circ\text{C}$.

3,6-Диацетилаценафтен получали по методикам [9, 10] и выделяли с помощью колоночной хроматографии (Al_2O_3 , бензол : ацетон = 20 : 1, $R_f = 0.15$), т. пл. кристаллосольваты 132 - 134°C, т. пл. 3,6-диацетилаценафтина 148 - 149°C (148 - 149°C [10]).

3,8-Диацетилаценафтен получали по методике [4], $T_{пл} = 194 - 195^\circ\text{C}$ (195°C [4]).

Олигофенилен с 3,6-аценафтениленовыми фрагментами (ОАНФ-1)

Через раствор 4.0 г (20.4 ммоля) 3,6-диацетилаценафтина, 2 мл (20.4 ммоля) ацетофенона и 9.3 мл (73.4 ммоля) ортомуравинного эфира в 35 мл абсолютного бензола при комнатной температуре и перемешивании пропускали сухой HCl со скоростью 10 мл/мин в течение 36 мин. Олигомер осаждали этанолом. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили при 20°C.

Олигофенилен с 3,6-аценафтениленовыми фрагментами (ОАЛФ-1)

К раствору 2.0 г ОАНФ-1 в 23 мл тетрахлорэтана при 80°C и перемешивании добавляли 1.8 г ДДБ. Не прекращая перемешивания, выдерживали реакционный раствор при 80°C в течение 1 ч, после чего выливали его в горячий этиловый спирт. Выпавший в осадок олигофенилен отфильтровывали, промывали горячим этанолом и сушили на воздухе.

Олигофенилен

с 3,6-аценафтениленовыми фрагментами и аценафтенильными группами (ОАНФ-2)

Через раствор 3.9 г (19.9 ммоля) 3,6-диацетилаценафтина, 3.2 г (19.9 ммоля) ацетилаценафтина и 8.9 мл (71.6 ммоля) ортомуравинного эфира в 32 мл абсолютного бензола при ~20°C и перемешивании пропускали газообразный обезвоженный HCl со скоростью 10 мл/мин в течение

40 мин. Олигомер осаждали этанолом, отфильтровывали, промывали осадителем и сушили при ~20°C.

Олигофенилен с 3,6-аценафтениленовыми фрагментами и аценафтенильными группами (ОАЛФ-2)

К раствору 3.0 г ОАНФ-2 в 27 мл тетрахлорэтана при 80°C и перемешивании добавляли 4.3 г ДДБ. Выдерживали реакционный раствор при перемешивании и 80°C в течение 1 ч, после чего олигомер осаждали горячим этанолом. Выпавший в осадок ОАЛФ-2 отфильтровывали, промывали осадителем и сушили на воздухе.

Олигофенилен с 3,8-аценафтениленовыми фрагментами (ОАНФ-3)

1.8 г (9.2 ммоля) 3,8-диацетилаценафтина, 0.9 мл (9.2 ммоля) ацетофенона и 4.6 мл (33.1 ммоля) ортомуравинного эфира растворяли в 16 мл абсолютного бензола при комнатной температуре. Затем через этот раствор при перемешивании пропускали сухой HCl в течение 13 мин со скоростью 10 мл/мин. Олигомер осаждали этанолом. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили при ~20°C.

Олигофенилен с 3,8-аценафтениленовыми фрагментами (ОАЛФ-3)

При 80°C и перемешивании к раствору 1.9 г ОАНФ-3 в 17 мл тетрахлорэтана добавляли 2.7 г ДДБ. Не прекращая перемешивания, выдерживали реакционный раствор в течение 1 ч при 80°C, после чего выливали его в горячий спирт. Выпавший в осадок ОАЛФ-3 отфильтровывали, промывали осадителем и сушили на воздухе. Характеристики всех исследованных олигомеров приведены в таблице.

ПМР-спектры получали на приборе "Bruker WP-200-SY" (200.13 МГц). Растворитель CDCl_3 . В качестве стандарта использовали гексаметилдисилоксан. ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Термомеханические испытания осуществляли на плоскостном пластометре ПП-1 [11] при удельной нагрузке 20 МН/м² и скорости подъема температуры 10 град/мин.

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. Ковалев А.И., Балыкова Т.Н., Линдеман С.В., Тепляков М.М., Хотина И.А., Рusanov A.L., Стручков Ю.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 5.
3. Gore P.H., Jehangir M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1979. № 12. P. 3010.

4. *Wuu-Hoi N.P., Dufour M., Jacquieron P.* // *J. Chem. Soc. C.* 1968. № 16. P. 2072.
5. *Ковалев А.И., Ляховецкий Ю.И., Тепляков М.М., Рusanov A.L., Петровский П.В., Якушин С.О.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1993. № 9. С. 1595.
6. *Ковалев А.И., Тепляков М.М., Кармаза О.В., Петровский П.В., Рusanov A.L.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1993. Т. 35. № 8. С. 1361.
7. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит. 1958. С. 133.
8. *Дашевский М.М., Шамис Е.М.* // *Научные записки Одесского политехнического ин-та.* 1962. Т. 40. С. 83.
9. *Anderson A.G., Anderson R.G.* // *J. Org. Chem.* 1957. V. 22. № 10. P. 1198.
10. *Дашевский М.М., Шамис Е.М.* // *Журн. общ. химии.* 1963. Т. 33. № 5. С. 1573.
11. *Лиознов Б.С., Краснов А.П.* Материалы и приборы для испытаний материалов. М.: Металлургия, 1971. С. 96.

Oligophenylenes Containing Acenaphthylene Fragments and Polymer Networks on their Basis

A. I. Kovalev, **M. M. Teplyakov**, and A. L. Rusanov

*Nesmeyanov Institute of Organoelemental Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – New oligophenylenes containing 3,6- and 3,8-acenaphthylene, and 3,6- and 3,8-acenaphthylene fragments were synthesized. The structure of these oligomers was confirmed using ^1H NMR and IR spectroscopies. When prepared at 250°C, the polymers based on oligophenylenes containing acenaphthylene fragments exhibit rather high heat resistance; their temperatures of onset of deformation are above 200°C and are dependent on the oligomer structure.