

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПРОСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ α -ДИКЕТОННЫЕ ГРУППЫ¹

© 1997 г. А. Л. Русанов*, М. Л. Кештов*, С. В. Кештова**, Н. М. Беломоина*,
А. Н. Шеголихин***, А. К. Микитаев*, А. А. Аскадский*

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

****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы**

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 03.04.97 г.
Принята в печать 22.04.97 г.

Новые простые ароматические полиэфиры с α -дикетонными группами в основных цепях макромолекул получены взаимодействием новых дифторароматических соединений, содержащих указанные группы, с различными бисфенолятами в условиях ароматического нуклеофильного полизамещения. Показано, что полимеры с высокой вязкостью образуются при поликонденсации в среде сульфолана.

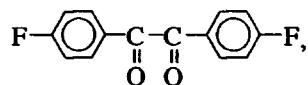
Наиболее эффективным методом синтеза простых ароматических полиэфиров (**ПАПЭ**) является реакция ароматических дифтороединений (**АДФС**), содержащих в *n*-положениях к атомам фтора электроно-акцепторные "мостиковые" группировки (**ЭАМГ**), с различными бисфенолятыми [1–4]. Наиболее распространенными ЭАМГ являются карбонильные и сульфоновые; АДФС, содержащие эти ЭАМГ, используют для получения полизэфиркетонов [1–4] и полизэфирсульфонов [1, 2]. В последние годы значительное внимание исследователей привлекли такие ЭАМГ как α -дикарбонильные (α -дикетонные) группировки [5–10]. Существенным достоинством α -дикетонных ЭАМГ являются их высокие электроно-акцепторные свойства, что следует из сопоставления таких параметров как величины частично положительных зарядов q на атомах углерода, непосредственно связанных с атомами фтора [7], а также обычные σ -константы Гамметта [11, 12] для сульфоновой, карбонильной и α -дикетонной групп (табл. 1).

Это обстоятельство определяет высокую электрофильную реакционную способность АДФС, содержащих α -дикетонные ЭАМГ, и соответственно возможность получения на их основе ПАПЭ с высокими молекулярными массами.

Кроме того, ПАПЭ, содержащие α -дикетонные группы, вступают в полимераналогичные реакции

с образованием хиноксал-2,3-диильных [6–10] и других гетероциклических фрагментов, характеризующихся высокими термо- и хемостойкостью.

Существенным недостатком АДФС, содержащих α -дикарбонильные группы, и, в частности, их простейшего представителя – 4,4'-дифторбензила



является малая доступность этих соединений [7–10]. Поэтому нами была предпринята попытка использования для синтеза ПАПЭ дифторароматических соединений, отличных от 4,4'-дифторбензила.

Таблица 1: Сравнительные величины частично положительных зарядов на атомах углерода, рассчитанные по методу Хюккеля, и σ -констант Гамметта для карбонильной, сульфоновой и α -дикетонной групп [7, 11, 12]

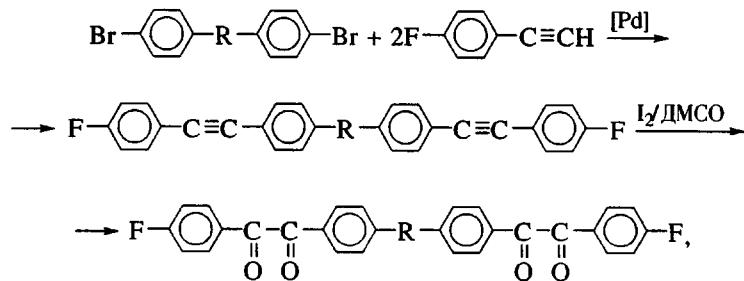
ЭАМГ	q	σ
O = S = O	0.042	0.68
-C=O	0.050	0.50
-C-C- = O O	0.060	0.87

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08112a).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новые АДФС, содержащие α -дикарбонильные группы, синтезировали взаимодействием ароматических дибромсоединений производных хлораля [13, 14] – с двукратными мольными коли-

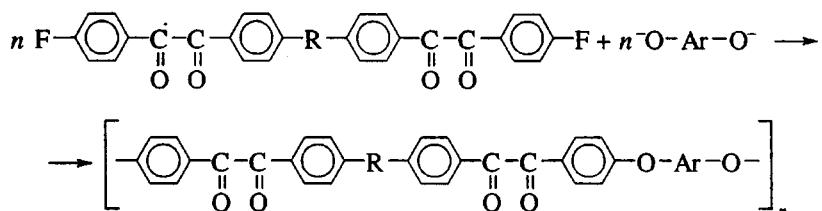
чествами 4-фторфенилацетилена с использованием реакций кросс-сочетания, катализируемых комплексами Pd, с последующим окислением полученных диэтильных соединений [15]



где $\text{R} = \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (A), $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ (B) и $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (B').

Независимо от природы центральных группировок R, во всех соединениях ближайшими сосед-

дями атомов F являются α -дикетонные группы, что определяет высокую электрофильную реакционную способность всех синтезированных АДФС. Взаимодействие этих мономеров с бисфенолятами различного строения было осуществлено в соответствии со схемой



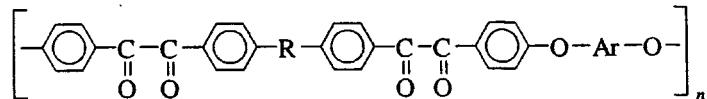
Здесь $\text{Ar} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (I), $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (II),
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (III) и $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (IV); R = A–B.

Синтез ПАПЭ осуществляли при 170°C в течение 10 ч в среде DMAA, N-метил-2-пирролидона (МП) и сульфолана. Во всех случаях реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, некоторые характеристики которых приведены в табл. 2. В ИК-спектрах всех ПАПЭ содержатся максимумы поглощения в областях 1680 и 1250 cm^{-1} , обусловленные колебаниями α -дикетонных групп и простых эфирных связей соответственно [16].

Полимеры, синтезированные в сульфолане, обладают большими значениями приведенной вязкости по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными в DMAA и в МП. Это наблюдение находится в согласии с данными работы [7], утверждающей факт разрыва α -дикарбонильных фрагментов под действием продуктов деструкции МП. По данным РСА все синтезированные полимеры аморфны.

Для определения температур размягчения полученных нами полимеров использовали термомеханический метод. Термомеханические криевые определяли в условиях пенетрации при нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм, скорость подъема температуры составляла 3 град/мин. Нами было отмечено, что в области вязкостных характеристик ПАПЭ, которые были достигнуты, температура размягчения несколько зависела от вязкости образцов. Так, при росте $\eta_{\text{пп}}$ от 0.25 до 0.65 дL/g температура размягчения повышается на 10–15°C, причем полимер при нагревании переходит из стеклообразного состояния в вязкотекучее. Это связано с тем обстоятельством, что

Таблица 2. Некоторые характеристики ПАПЭ общей формулы



Образец	Ar	R	$\eta_{\text{пр}}^*$ (m-крезол, 25 °C), дл/г	T_c^{**} , °C	$T_{10\%}^{***}$ (TGA, $\Delta T = 4.5$ град/мин, воздух), °C	Свойства пленок при растяжении (25°C)	
						σ , МПа	ε , %
1	I	A	0.65	165 (181)	400 (495)	55.0	45.0
2	»	B	0.23	165 (184)	395 (490)	—	—
3	»	B	0.46 (0.30)	190 (195)	400 (490)	50.0	3.0
4	II	A	0.50 (0.38)	210 (223)	390 (510)	61.5	8.0
5	»	B	0.31	195 (225)	400 (455)	—	—
6	»	B	0.55	245 (232)	420 (545)	63.0	3.5
7	III	A	0.50 (0.40)	210 (224)	390 (485)	66.5	30.0
8	»	B	0.31	200 (224)	410 (460)	—	—
9	»	B	0.53	240 (234)	450 (525)	72.0	4.5
10	IV	A	0.42	190 (187)	410 (515)	—	—
11	»	B	0.25	170 (190)	390 (490)	—	—
12	»	B	0.46	210 (217)	440 (535)	48.0	3.0

* Вязкости полимеров, полученных в сульфолане и в МП (в скобках).

** В скобках указаны вычисленные значения температур стеклования.

*** В скобках – значения $T_{10\%}$ по данным ТГА в аргоне.

ММ полученных полимеров была не всегда достаточной для появления высокоэластического состояния. Проведенные нами расчеты с помощью ЭВМ-программы, разработанной Аскадским и Клинских [17], показали, что величина механического сегмента ММ для данных полимеров колеблется от 460000 до 600000 (под величиной механического сегмента подразумевается ММ полимера, превышение которой приводит при его нагревании к высокоэластическому состоянию). В нашем случае, судя по величине $\eta_{\text{пр}}$, такая ММ не достигается, и этим объясняется тот факт, что температура размягчения несколько зависит от ММ и немного ниже расчетной. В целом же совпадение расчетных и экспериментальных величин температур размягчения (температуру стеклования) лежит в пределах 1–4%. Сравнительное изучение температур стеклования синтезированных ПАПЭ показало, что образцы 3, 5, 8, 11, полученные на основе АДФС, содержа-

щего три α -дикетонные группы, сопоставимы с ПАПЭ на основе 4,4'-дифторбензила [7]. ПАПЭ на основе АДФС, содержащих карбонильные группы (образцы 1, 4, 7, 10), обладают несколько более высокими, а ПАПЭ на основе АДФС, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы (образцы 2, 6, 9, 12) – значительно более высокими температурами стеклования по сравнению с ПАПЭ на основе 4,4'-дифторбензила.

Результаты ТГА представлены в табл. 2 в виде температур, при которых потеря массы соответствует 10%, что близко совпадает с температурой начала интенсивной термической деструкции. Из таблицы видно, что для полученных полимеров величины $T_{10\%}$ при проведении анализа в инертной атмосфере существенно ниже, чем при проведении эксперимента на воздухе. Помимо экспериментальной оценки ТГА с помощью упомянутой выше ЭВМ-программы, мы рассчитали

температуру начала интенсивной термической деструкции. В подавляющем большинстве случаев расхождение между экспериментальными и расчетными величинами составляет 1.5%, и лишь для двух ПАПЭ (табл. 2, образцы 1 и 12) это различие равно 7%.

Полученные ПАПЭ хорошо растворимы в МП, *m*-крезоле, сульфолане, хлороформе. Хорошая растворимость в хлороформе позволила получить на основе некоторых полимеров пленки, механические свойства которых при 25°C приведены в табл. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ароматические дифторсоединения получены по методикам, описанным в работе [15].

Синтез полиэфиров, содержащих α -дикетонные группы

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и ловушкой Дина–Старка, загружали 1.0209 г (2 ммоля) 4,4'-бис-(4-фторфенилглиоксалил)бензила, 0.4566 г (2 ммоля) бисфенола А, 0.29 г (2.6 ммоля) K₂CO₃, 5.6 мл сульфолана (или ДМАА, МП), 4 мл толуола. Смесь нагревали до 130°C и выдерживали при перемешивании 2 ч, в процессе реакции происходила отгонка азеотропа; далее нагревали при 170°C в течение 10 ч. Реакционную массу охлаждали и выливали в 10-кратный избыток метанола (с добавлением 10%-ной соляной кислоты). Осадок полимера отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили. Полимер очищали перекристаллизацией из хлороформа в метанол (табл. 2, образец 2).

Аналогично синтезированы все ПАПЭ, характеристики которых представлены в табл. 2.

Спектры КР получали на спектрометре U-1000 с возбуждением линией 5145 Å Ar⁺-лазера ILA-2 мощностью 100 мВт.

Авторы выражают благодарность Научно-техническому центру по спектроскопии комбинированного рассеяния Отделения общей и технической химии Российской академии наук за снятие спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hay A.S. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 4. P. 496.
2. Maiti S., Mandal B.K. // Prog. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
3. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
4. Rao V.L. // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 35. № 4. P. 661.
5. Лесяк Т., Новаковски Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 498.
6. Вахтангишвили Л.В., Лека Т.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Зиновьев С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 790.
7. Strukelj M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
8. Strukelj M., Hamier J., Elce E., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 1. P. 193.
9. Brandukova N.E., Vygodskii Ya.S. // Intern. J. Polym. Mater. 1994. V. 26. P. 217.
10. Brandukova N.E., Vygodskii Ya.S. // Macromol. Rep. A. 1995. V. 32. (suppl. 5 and 6). P. 941.
11. Labadie J.W., Hedrick J.L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54/55. P. 313.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 167.
13. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 6. С. 1005.
14. Rusanov A.L. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. P. 589.
15. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кештова С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 810.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Langhorne, PA: Gordon and Breach Publishers, 1996.

New Aromatic Polyethers Bearing α -Diketone Groups

A. L. Rusanov*, M. L. Keshtov*, S. V. Keshtova**, N. M. Belomoina*,
A. N. Shchegolikhin***, A. K. Mikitaev*, and A. A. Askadskii*

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

** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

*** Emanuel' Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

New aromatic polyethers bearing α -diketone groups in the backbone chains were prepared by the reactions of new difluoroaromatic compounds containing these groups with various bisphenolates under the conditions of aromatic nucleophilic polysubstitution. It was shown that highly viscous polymers are obtained when polycondensation is carried out in a medium of sulfolane.