

УДК 541.64.542.954.547.311

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ В ОСНОВНЫХ ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ<sup>1</sup>

© 1998 г. А. Л. Русанов\*, М. Л. Кештов\*, С. В. Кештова\*\*, Н. М. Беломоина\*,  
А. К. Микитаев\*, А. Н. Щеголихин\*\*\*

\*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

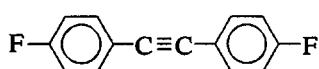
\*\*\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 05.08.97 г.  
Принята в печать 08.09.97 г.

Получены новые дифторароматические соединения, содержащие ацетиленовые группы. Взаимодействием этих мономеров с различными бисфенолами в условиях ароматического нуклеофильного замещения синтезированы простые ароматические полимеры. Температура стеклования полимеров лежит в области 145–280°C; температура 10%-ной потери массы при нагревании на воздухе – в области 410–530°C. Эти полимеры при повышенных температурах образуют сшитые полимеры.

### ВВЕДЕНИЕ

Простые ароматические полимеры (ПАПЭ), содержащие ацетиленовые группы в основных цепях макромолекул, привлекли в последние годы значительное внимание исследователей, поскольку при повышенных температурах они образуют “сшитые” структуры и, кроме того, способны вступать в реакции полимераналогичных превращений [1–3]. Обычно подобные полимеры получают взаимодействием 4,4'-дифтордифенил-ацетиlena



I

с различными бисфенолятами с применением реакций ароматического нуклеофильного замещения [1–3]. Использование соединения I в синтезе ПАПЭ связано с определенными трудностями, так как ацетиленовая группа является значительно менее эффективным активатором фтора по сравнению с обычно используемыми карбонильными и сульфоновыми группами [2], а также  $\alpha$ -дикетоновыми группами [4–6]. Это положение наглядно иллюстрируется сравнением величин частично положительных зарядов на атомах уг-

лерода, соединенных с атомами фтора [7], рассчитанных полуэмпирическим квантово-химическим методом модифицированного приближения дифференциального перекрытия (PM3), а также величин хим. сдвигов атомов фтора в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  [8, 9] (табл. 1). Кроме того, несмотря на определенные успехи в синтезе подобных систем [10, 11], соединение I остается сравнительно труднодоступным соединением.

Таблица 1. Химические сдвиги атомов фтора в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  и величины частично положительных зарядов на атомах углерода, соединенных с атомами фтора

Соединение	$\delta_{\text{F}}$ , м. д.	$\delta^+$ , усл. ед.
$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_5$	-112.77	0.065
$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	-110.13	0.070
$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	-106.01	0.095
$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	-101.443	0.103

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08112а).

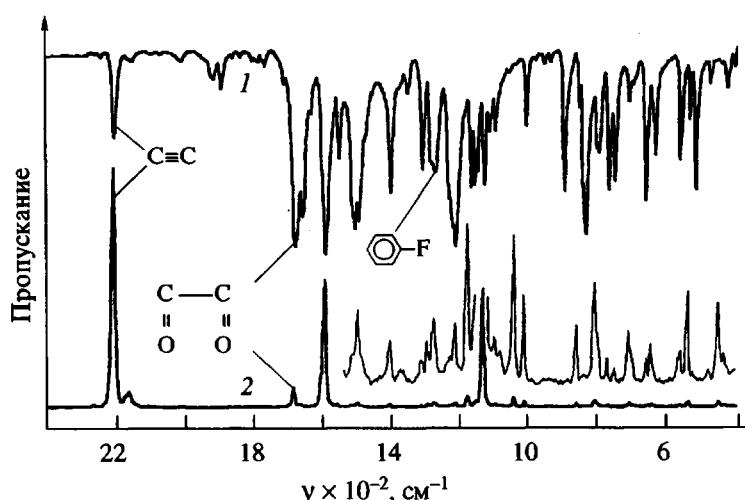
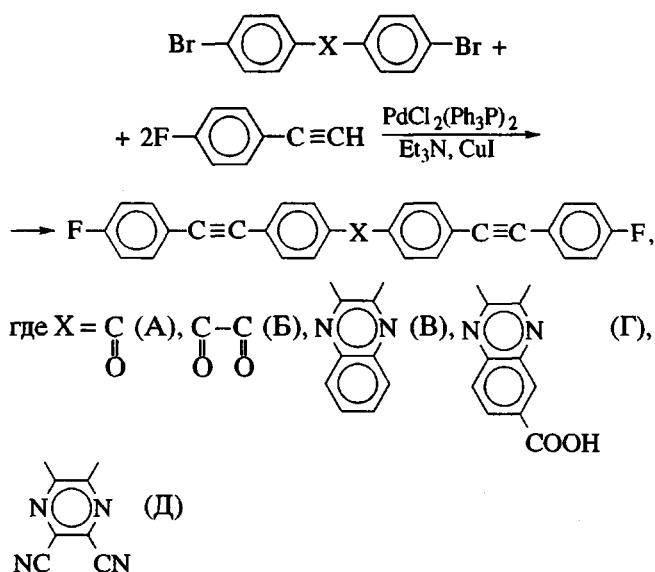


Рис. 1. Фурье-ИК- (1) и фурье-КР-спектры (2) соединения Б.

В рамках настоящего исследования была предпринята попытка разработки методов синтеза новых дифторароматических соединений (ДФАС), содержащих ацетиленовые фрагменты и обладающих большей реакционной способностью по сравнению с соединением I. В качестве исходных веществ использовали дубромароматические соединения, являющиеся производными доступного и дешевого хлорала [12, 13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новые ДФАС были получены взаимодействием дубромароматических соединений (производных хлорала [14]) с двукратными мольными количествами 4-фторфенилацетиlena с применением реакций кросс-сочетания, катализируемым комплексами Pd [15]. Реакции были осуществлены в соответствии со схемой

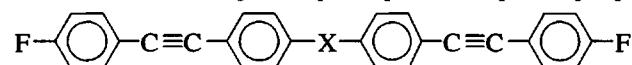


Строение ДФАС было подтверждено данными ИК- и КР-спектроскопии. Для всех ДФАС характерно наличие легко поддающихся интерпретации полос, принадлежащих валентным колебаниям связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $2215-2220 \text{ cm}^{-1}$ ), валентным колебаниям ароматических колец (ряд полос в интервале  $1300-1610 \text{ cm}^{-1}$ ). На спектрах карбонилсодержащих ДФАС присутствуют также характеристические интенсивные полосы валентных колебаний кетонной ( $1645 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\alpha$ -дикетонной ( $1660-1680 \text{ cm}^{-1}$ ) и карбоксильной ( $1688 \text{ cm}^{-1}$ ) группировок. Для иллюстрации на рис. 1 показаны фурье-ИК- и фурье-КР-спектры ДФАС соединение Б (табл. 2).

Некоторые характеристики синтезированных ДФАС приведены в табл. 2.

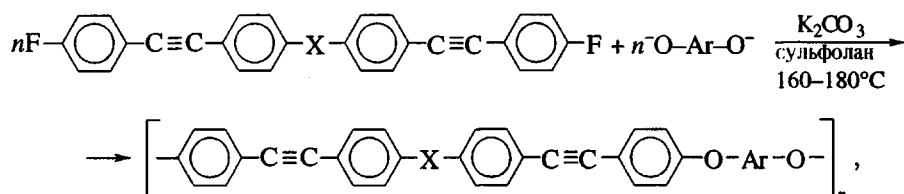
Упомянутые выше индексы реакционной способности – величины частично положительных зарядов на атомах углерода, соединенных с атомами F – были рассчитаны полуэмпирическим методом PM3; результаты расчетов вместе с величинами хим. сдвигов атомов F в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  также представлены в табл. 2. Сравнение индексов реакционной способности ДФАС (табл. 2) с соответствующими характеристиками соединения I (табл. 1), свидетельствует о том, что практически все синтезированные ДФАС обладают несколько более высокой реакционной способностью, нежели соединение I.

Синтез ПАПЭ был осуществлен взаимодействием ДФАС с бисфенолятами различного строения

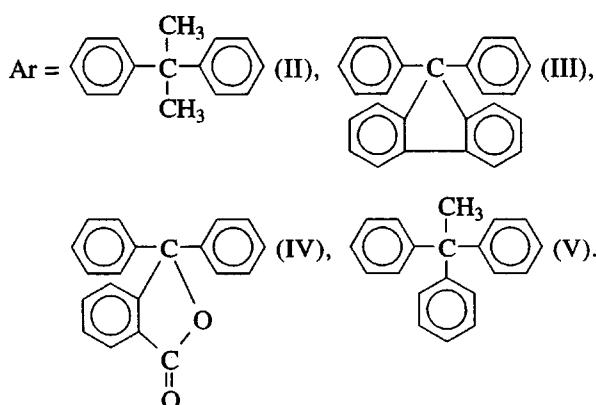
**Таблица 2.** Некоторые характеристики арилдифторидов А–Д общей формулы

Соединение	X	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{см}^{-1}$	$\delta_F, \text{м. д.}$	$\delta^+ (\text{заряд на атоме } C_F), \text{ усл. ед.}$
А		275–277	2216	1645	-109.722	0.071
Б		227–229	2215	1680–1660	-109.691	0.072
В		214–215	2217	—	-109.640	0.069
Г		305–306	2220	1688	-109.828	0.069
Д		207–209	2216	—	-109.677	0.074

в соответствии со схемой



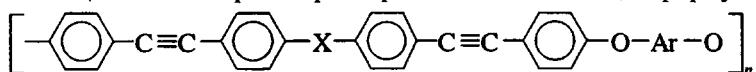
где значения X приведены выше для соединений А–Д;



Строение выбранных бисфенолов определило аморфную структуру целевых ПАПЭ, что позволило проводить реакции поликонденсации в гомогенных условиях и получать сравнительно высокомолекулярные полимеры (табл. 3). Протекание реакций поликонденсации контролировали вискозиметрически и ИК-спектрально.

Аналитическая ценность полос, принадлежащих колебаниям такого характерного для всех ДФАС фрагмента, как  $\text{Ph}-\text{F}$ , оказалась невелика. Хотя на ИК-спектрах всех исходных арилдифторидов присутствовали сравнительно слабые полосы вблизи  $1230 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие колебаниям фрагмента  $\text{C}-\text{F}$  терминальных фенильных колец, следить по исчезновению этих полос за протеканием реакции поликонденсации неудобно, поскольку

Таблица 3. Некоторые характеристики ПАПЭ общей формулы



Полимер	Ar	X	$\eta_{\text{пр}}$ , (м-крезол, 25°C), дL/g	$T_c$ , °C	$T_{10\%}$ , °C (воздух/аргон)	$T_{\text{макс}}^*$ , °C
1	II	А	0.35	190	490/535	409
2	»	Б	0.28	185	420/455	373
3	»	В	0.21	160	530/596	390
4	»	Г	0.18	190	525/540	387
5	»	Д	0.27	200	480/510	381
6	III	А	0.30	150	435/455	380
7	»	Б	0.31	220	410/475	340
8	»	В	0.21	240	520/610	380
9	»	Г	0.17	280	545/560	390
10	»	Д	0.32	270	490/515	378
11	IV	А	0.31	160	425/510	391
12	»	Б	0.27	185	410/420	323
13	»	В	0.61	205	450/550	390
14	»	Г	0.20	260	525/540	385
15	»	Д	0.30	251	490/505	380
16	V	А	0.18	215	525/530	392
17	»	Б	0.18	145	410/440	378
18	»	В	0.30	235	520/575	401
19	»	Г	0.22	230	475/515	388
20	»	Д	0.25	218	485/530	385

\* Температура максимума на кривой ДСК. Скорость нагревания 20 град/мин.

на спектрах полимерных продуктов эти полосы перекрываются полосами поглощения вблизи  $1240\text{ cm}^{-1}$ , принадлежащими колебаниям группировки Ar—O—Ar полимера. Более однозначно на образование полимера в данном случае могут ука-

зывать новые полосы поглощения, появляющиеся вблизи  $1034\text{ cm}^{-1}$ , и также, видимо, принадлежащие колебаниям фрагмента Ar—O—Ar [16], (рис. 2). На рис. 3 представлены ИК- и КР-спектры полимера 1 (табл. 3), в которых присутствуют характеристические полосы, относящиеся к колебаниям ацетиленовой ( $2217\text{ cm}^{-1}$ ) и простой эфирной ( $1033\text{ cm}^{-1}$ ) связей. Все ПАПЭ растворимы в хлороформе и аprotонных растворителях. Температура стеклования ПАПЭ варьировалась от 145 до  $280^\circ\text{C}$  в зависимости от строения мономеров, используемых в синтезе. Результаты термогравиметрического анализа указывают на высокую термостабильность ПАПЭ. Температура 10%-ной потери массы для всех ПАПЭ при нагревании их в атмосфере аргона находилась в пределах  $420\text{--}610^\circ\text{C}$ . С помощью ДСК было изучено термическое поведение ПАПЭ в интервале  $25\text{--}500^\circ\text{C}$ . Все образцы ПАПЭ обнаруживали интенсивный экзотермический пик, соответствующий реакциям термоиндуцированной перекрестной сшивки с участием ацетиленовых связей. На

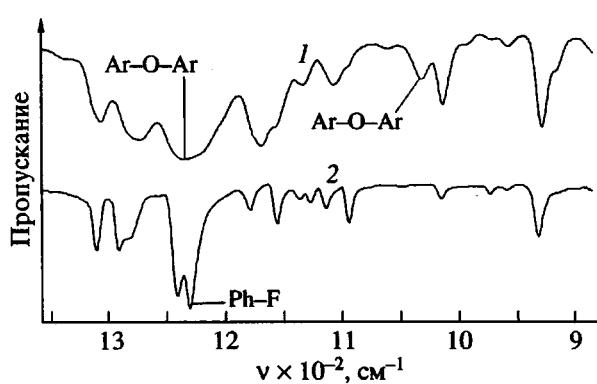
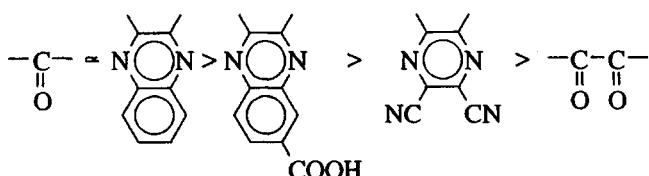


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры полимера 1 (1) и соответствующего исходного ДФАС (2) в области валентных колебаний Ar—O—Ar и Ph—F.

рис. 4 в качестве примера представлены ДСК-термограммы для полимера 1, показывающие, что первое прогревание образца сопровождается появлением экзотермы с максимумом вблизи  $400^{\circ}\text{C}$ , вызванной протеканием реакций сшивки с участием ацетиленовых фрагментов. В результате такой термообработки материал становится не растворимым в органических растворителях. При втором прогревании того же образца экзотермический пик не проявляется. Мы обнаружили, что  $T_{\max}$  экзотермы понижалась в зависимости от природы заместителя X в следующем порядке:



Последнее обстоятельство наводит на мысль, что полимеры с  $\alpha$ -дикетонными фрагментами в цепи наиболее активированы к протеканию реакций сшивки по тройной связи в ряду исследованных нами ПАПЭ.

На рис. 5 представлены фурье-КР-спектры полимера 16, записанные до и после термообработки образца этого полимера в интервале  $30$ – $500^{\circ}\text{C}$  (см. также рис. 4). Образец сшитого полимера (по существу черного цвета) даже при возбуждении длинноволновым лазером ( $1.064 \mu\text{m}$ ) давал интенсивный термический фон, характерный для излучения абсолютно черного тела. Однако зачастую наличие такого фона при записи спектров методом фурье-КР-спектроскопии не препятствует регистрации очень сильной полосы вблизи  $2220 \text{ cm}^{-1}$ , принадлежащей колебаниям фрагмента  $\text{C}\equiv\text{C}$ . В нашем случае отсутствие каких бы то ни было признаков полосы вблизи  $2220 \text{ cm}^{-1}$  хорошо согласуется с представленными выше данными ДСК и может служить дополнительным доказательством расходования тройных связей в полимере в процессе термообработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифторароматические соединения получали согласно работе [9].

Простые ароматические полиефиры синтезировали следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и сосудом Дина-Старка, загружали  $0.8929 \text{ g}$  (2 ммоля) 4,4'-бис-(4-фторфенилэтинил)бензила,  $0.4566 \text{ g}$  (2 ммоля) бисфенола A,  $0.29 \text{ g}$  (2.6 ммоля)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $5.6 \text{ ml}$  сульфолана,  $4 \text{ ml}$  толуола. Смесь нагревали до  $130^{\circ}\text{C}$  и выдерживали при перемешивании 2 ч, в процессе реакции происходила отгонка азеотропа

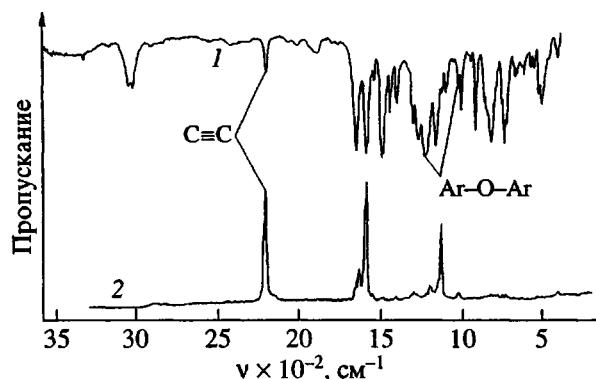


Рис. 3. Фурье-ИК- (1) и фурье-КР-спектры (2) полимера 1.

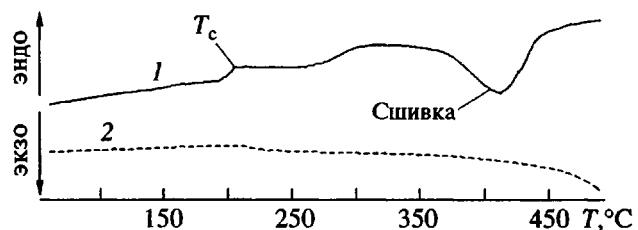


Рис. 4. ДСК кривые полимера 1 при первом (1) и втором прогревании (2) образца.

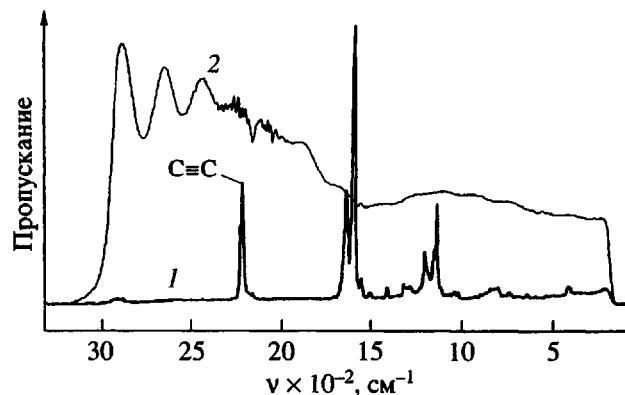


Рис. 5. Фурье-КР-спектры полимера 16 до (1) и после (2) прогревания.

толуол–вода; далее смесь нагревали при  $170^{\circ}\text{C}$  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. Очищали полимер осаждением из хлороформа в метанол (табл. 3, полимер 2). Аналогично получали все ПАПЭ; некоторые их характеристики представлены в табл. 3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strukeij M., Paventi M., Hay A.S. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 201.
2. Strukeij M., Paventi M., Hay A.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1777.
3. Strukeij M., Paventi M., Hay A.S. // Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 369.
4. Strukeij M., Hamier J., Elce E., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 1. P. 193.
5. Brandukova N.E., Vygodskiy Ya.S. // Macromol. Rep. A. 1995. V. 32. (Suppl 5, 6). P. 941.
6. Русанов А.Л., Кештров М.Л., Кештова С.В., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Микитаев А.К., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1.
7. Strukeij M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
8. Carter K.R., Miller R.D., Hedrick J.L. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 2209.
9. Carter K.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6462.
10. Paventi M., Elce E., Jackman R.J., Hay A.S. // Tetrahedron Lett. 1992. V. 33. № 43. P. 6405.
11. Paventi M., Hay A.S. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. № 6. P. 999.
12. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 6. С. 1006.
13. Rusanov A.L. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. № 4. P. 589.
14. Русанов А.Л., Кештров М.Л., Бегретов М.М., Хотина И.А., Микитаев А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Т. 45. № 3. С. 1220.
15. Русанов А.Л., Кештров М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кештова С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 4. С. 810.
16. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York; London: Acad. Press, 1990.

## Synthesis and Investigation of Aromatic Polyethers Bearing Acetylenic Groups in Backbones

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

*\* 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*

**Abstract**—New aromatic difluoroaromatic compounds containing acetylenic groups were obtained. Reactions of these monomers with various bisphenols under the conditions of nucleophilic substitution yielded aromatic polyethers. The glass transition temperature of the resulting polymers lies in the range of 145–280°C, and the temperature of 10% weight loss measured upon heating in air lies in the range of 410–530°C. These polymers produce cross-linked structures at elevated temperatures.