

УДК 541.64:547.28:542.954

## ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ

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

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

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

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

Поступила в редакцию 18.11.97 г.

Принята в печать 15.01.98 г.

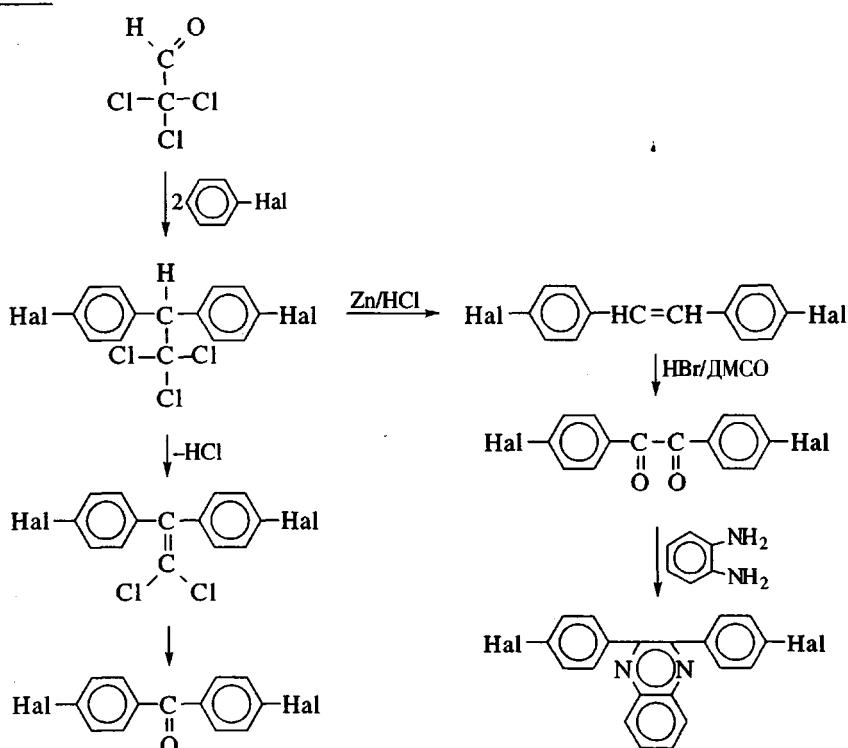
Взаимодействием бис-(фенилглиоксалил)ариленов с 1,3-дифенилацетоном в этаноле получены новые бис-(трифенилцикlopентадиенон)арилены. По реакции Дильса–Альдера в трихлорбензоле из бис-(трифенилцикlopентадиенон)ариленов и бис-ацетиленов синтезированы новые фенилзамещенные полифенилены. Изучены некоторые свойства полученных полимеров и пленок на их основе.

Фенилзамещенные полифенилены (**ФЗПФ**), получаемые взаимодействием бис-(трифенилцикlopентадиенон)ариленов (**БФДА**) с бис-ацетиленами (**БА**) по реакции Дильса–Альдера, привлекли значительное внимание исследователей в силу сочетания высокой термостойкости с растворимостью в органических растворителях и возможностью получения их с молекулярными масками, достаточными для реализации в них пленкообразующих свойств [1–10].

Набор описанных в литературе **БФДА** и **БА** весьма ограничен; расширение этого набора и соответственно диапазона свойств целевых **ФЗПФ** представляет значительный интерес.

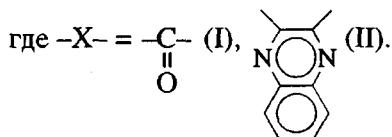
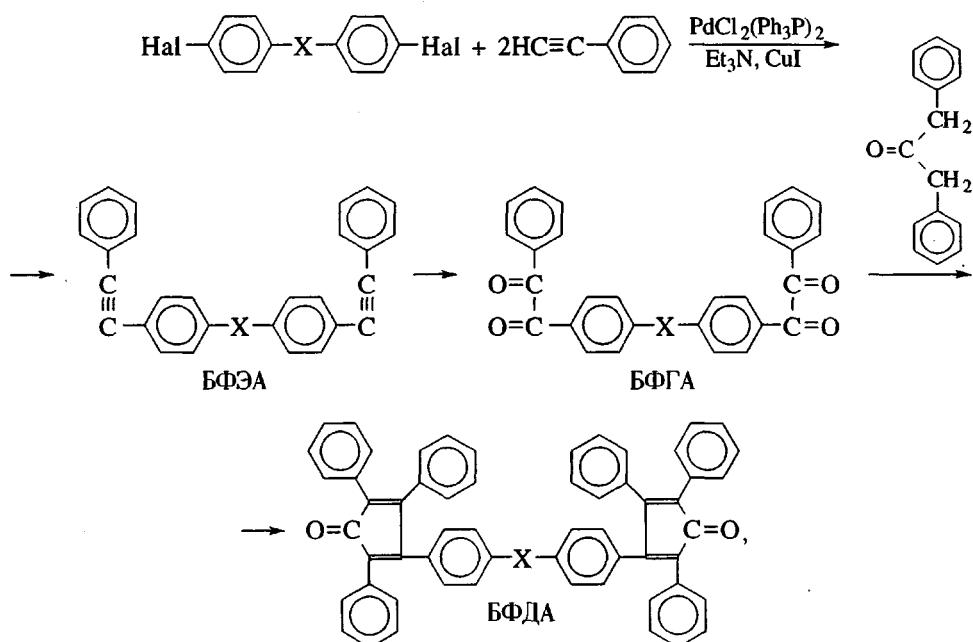
В рамках настоящего исследования мы осуществили разработку новых **ФЗПФ** на основе не описанных ранее **БФДА** и **БА** – производных 4,4'-дигалоидариленов (**ДГА**), синтезированных на основе хлораля [11, 12].

Синтез **ДГА** был осуществлен в соответствии со схемой



Полученные ДГА были переведены в соответствующие БФДА путем последовательных превращений, включающих их взаимодействие с двукратным мольным количеством фенилацетилена,

окисление полученных бис-(фенилэтинил)ариленов (БФЭА) до бис-(фенилглиоксалил)ариленов (БФГА) и обработку последних 1,3-дифенилацетоном в соответствии со схемой



Строение промежуточных БФЭА и БФГА, а также целевых БФДА было подтверждено данными элементного анализа (табл. 1), колебательной (ИК-фурье и КР-фурье) спектроскопии (рис. 1); в табл. 1 также приведены некоторые характеристики этих соединений.

Геометрия целевых молекул БФДА была определена на основании расчетов их структур методом молекулярной механики и оптимизирована квантовым эмпирическим методом.

Полные колебательные спектры БФДА I приведены на рис. 1 в сравнении с соответствующими спектрами модельного соединения 2,3,4,5-тетрафенилцикlopентадиен-1-она (ТФЦПД). ИК- и КР-полосы вблизи  $1710\text{ cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям карбонильной группы ТФЦПД фрагмента, а полосы вблизи  $1660\text{ cm}^{-1}$  – карбонилу бензофенонового (БФ) фрагмента этих соединений.

Строение соединений БФДА I и II было подтверждено также данными спектроскопии ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{13}C$ .

В протонных спектрах БФДА I и модельного ТФЦПД присутствуют мультиплеты в области

$\delta = 7.59 (d, 4\text{H}, \text{Ph})$  м. д.,  $7.28\text{--}7.21 (m, 22\text{H}, \text{Ph}), 7.19 (t, 4\text{H}, \text{Ph}), 7.05 (d, 4\text{H}, \text{Ph}), \delta = 6.94 (d, 4\text{H}, \text{Ph})$  и  $\delta = 7.26\text{--}7.20 (m, 12\text{H}, \text{Ph}), 7.17 (t, 4\text{H}, \text{Ph}), 6.94 (d, 4\text{H}, \text{Ph})$  соответственно. Сопоставление значений хим. сдвигов упомянутых выше соединений показывает, что мультиплеты при  $\delta = 7.59 (d)$  и  $\delta = 7.05 (d)$  могут быть отнесены к ароматическим протонам БФ-фрагмента, а  $\delta = 7.19 (t)$  к мета- и  $\delta = 6.94 (d)$  к орто-протонам ТФЦПД-фрагмента. В случае БФДА II, прибегнув к сравнению с протонными спектрами ТФЦПД и бис-2,3-(4-бромфенил)хиноксалина, мы сумели однозначно отнести протонные сигналы указанного выше соединения:  $\delta = 8.22 (m, 2\text{H}, H_4$  и  $H_7$  хиноксалинового фрагмента) и  $7.84 (m, 2\text{H}, H_5$  и  $H_6$  хиноксалинового фрагмента);  $\delta = 7.32 (d, 4\text{H})$  и  $7.00 (d, 4\text{H}$  протоны БФ-фрагмента);  $\delta = 7.3\text{--}7.18$  и  $6.98\text{--}6.91 (m, 30\text{H}$  протоны ТФЦПД-фрагмента) (табл. 1).

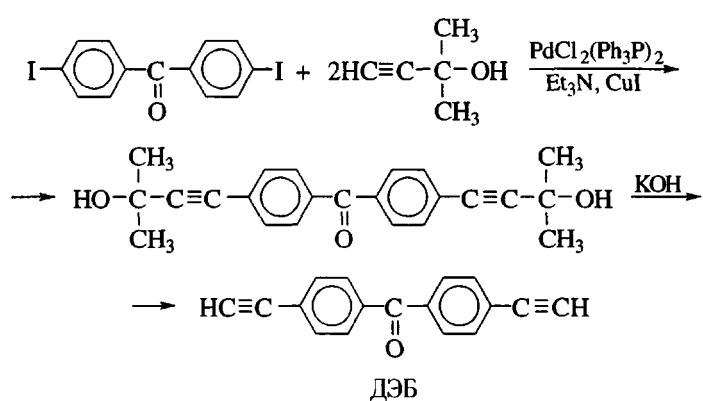
В спектрах ЯМР  $^{13}C$  БФДА I присутствуют два пика при  $\delta_C \approx 200$  м. д., указывающие на наличие углерода карбонила ТФЦПД- и углерода карбонила БФ-фрагментов, а число характеристических сигналов между 160 и 110 м. д. соответствует четвертичным (ч) ароматическим углеродам, как показано в табл. 1; в случае БФДА II в спектрах ЯМР  $^{13}C$  в области 200 м. д. присутствует лишь один сигнал, подтверждающий наличие углерода карбонила ТФЦПД и отсутствие углерода карбонила БФ-фрагментов.

Таблица 1. Некоторые характеристики БФДА

X	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °C	Элементный анализ, % (найдено / вычислено)			Хим. сдвиги $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ )	
			C	H	N	ЯМР $^1\text{H}$	ЯМР $^{13}\text{C}$
I	89.3	301–302	89.06 89.14	4.80 4.81		7.59 ( <i>d</i> , 4H) 7.28–7.21 ( <i>m</i> , 22H), 7.19 ( <i>t</i> , 4H), 7.05 ( <i>d</i> , 4H), 6.94 ( <i>d</i> , 4H) (Ar)	199.73 (–CO–ТФЦПД); 195.21 (–CO–БФ); 154.03 (ч), 152.80 (ч), 137.57 (ч), 136.62 (ч), 132.66 (ч), 130.32 (ч), 130.11 (ч), 130.03, 129.99, 129.57, 129.25, 129.05, 128.66, 128.10, 127.98, 127.77, 127.54, 126.32 (ч), 125.32 (ч) (Ar)
II	92.1	325–326	88.41 88.56	4.68 4.73	3.20 3.13	8.22 ( <i>m</i> , 2H), 7.84 ( <i>m</i> , 2H), 7.32 ( <i>d</i> , 4H), 7.3–7.18 и 6.98–6.91 ( <i>m</i> , 30H) 7.00 ( <i>d</i> , 4H) (Ar)	199.85 (–CO–ТФЦПД); 154.04 (ч), 153.40 (ч), 152.63 (ч), 141.07 (ч), 138.60 (ч), 133.55 (ч), 132.80 (ч), 130.37 (ч), 130.35 (ч), 125.78 (ч), 125.34 (ч), 130.24, 130.04, 129.96, 129.45, 129.12, 129.11, 129.02, 128.55, 127.01, 127.95, 127.57, 127.49 (Ar)

В качестве БА были использованы простейшие представители этого класса соединений – *m*- и *n*-диэтилбензолы, а также 4,4'-

диэтилбензофенон (ДЭБ), полученный из 4,4'-дийодбензофенона в соответствии со схемой



Строение ДЭБ подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , а также КР-спектроскопии. В протонных спектрах соединения присутствуют два дуплета, относящиеся к ароматическим протонам бензофенонового кольца при  $\delta = 7.73$  (*d*, 4H) и 7.59

(*d*, 4H) м. д.; этинильный протон дает синглет в области  $\delta = 3.25$  (*s*, 2H) м. д. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  проявляется два резонансных пика, относящихся к этинильным углеродородам при  $\delta = 82.61$  (2с) и 80.22 (2с) м. д. и к углероду карбонила при  $\delta = 194.89$  (1с) м. д.

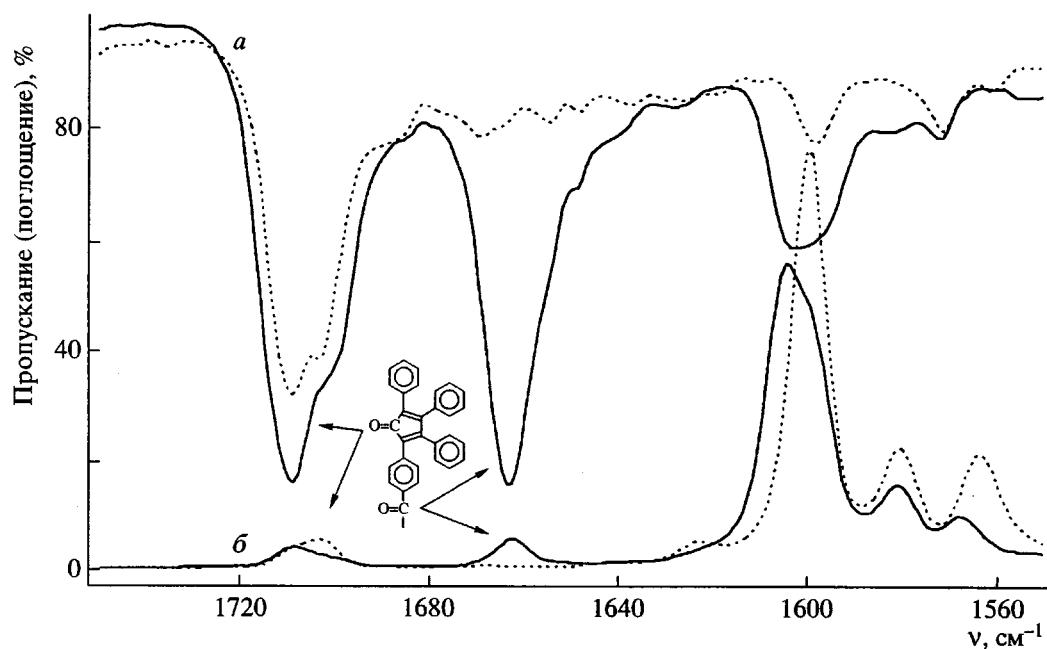
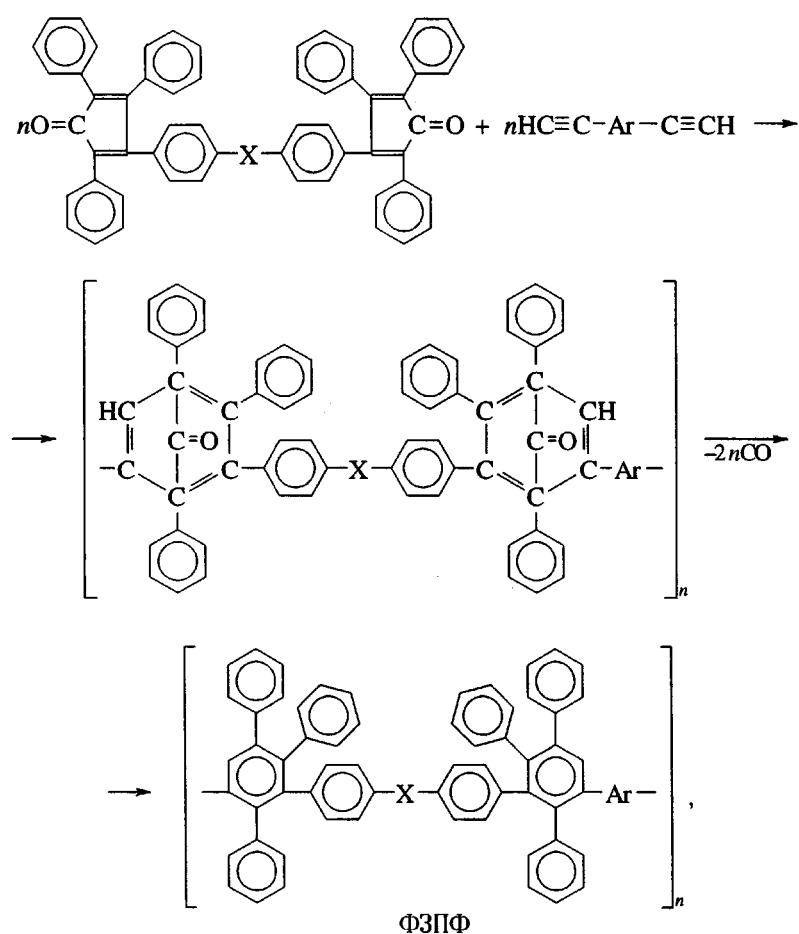


Рис. 1. Колебательные ИК-фурье (а) и КР-фурье-спектры (б) БФДА I (сплошные линии) и ТФЦПД (штриховые).

Синтез ФЗПФ был осуществлен в соответствии со схемой



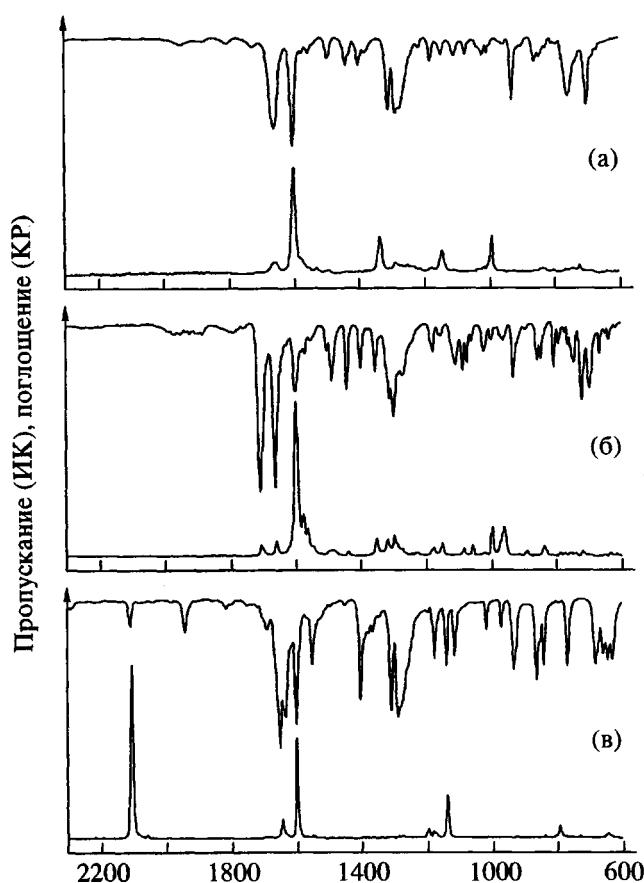
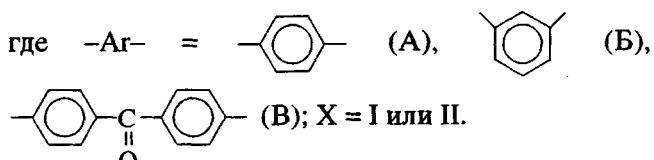


Рис. 2. Колебательные спектры полимера IV (а), БФДА I (б) и ДЭБ (в). Верхние кривые – спектры ИК-фурье, нижние – КР-фурье.



ФЗПФ синтезировали в трихлорбензоле при кипении в токе аргона в течение 40 ч.

Строение ФЗПФ было подтверждено данными ИК-фурье- и КР-спектроскопии: в частности,

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ФЗПФ

$-\text{X}-$	$-\text{Ar}-$	$\eta_{\text{пр.}}$ , дL/g	ГПХ		
			$M_n \times 10^{-2}$	$M_w \times 10^{-2}$	$M_z \times 10^{-2}$
I	A	0.82	592	2076	4801
	B	0.52	271	782	1450
	B	0.48	483	2586	3100
II	A	0.19	73	156	305
	B	0.18	64	153	315
	B	0.29	88	384	1253

в ИК-спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения этинильных групп ( $2103 \text{ cm}^{-1}$ ) и карбонильных фрагментов тетрафенилцикlopентадиенонон (1709  $\text{cm}^{-1}$ ) [13], что указывает на образование полимера и свидетельствует о низкой концентрации концевых групп (рис. 2).

Протонные спектры ФЗПФ очень сложны и мало информативны; спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  также сложны, но во всех случаях отсутствуют сигналы, относящиеся к карбонилу ТФЦПД фрагмента и этинильной группе диэтинильных соединений, что свидетельствует об образовании нового фенильного кольца по реакции Дильса–Альдера.

Средние ММ, определенные методом ГПХ с использованием калибровки по ПС, и приведенные вязкости полимеров представлены в табл. 2. Значения приведенных вязостей коррелируют с величиной  $M_w$ , за исключением ФЗПФ IV. Полимеры, полученные из БФДА II имеют ММ значительно ниже, чем полимеры на основе БФДА I. По-видимому, это обусловлено разной реакционной способностью мономеров БФДА I и БФДА II, причем в случае *m*-фениленового фрагмента в исходном диацетилене ММ и  $\eta_{\text{пр}}$  полимеров несколько ниже, чем для их аналогов с *n*-фениленовыми фрагментами.

На рис. 3 приведены кривые молекулярно-массового распределения ФЗПФ. Полимеры с *n*- и *m*-фениленовыми фрагментами (ФЗПФ IA, IB и IIА, IIБ) обладают характерным для поликонденсационных полимеров ММР типа распределения Флори (некоторое повышение полидисперсности по сравнению с наиболее вероятным является обычно результатом присутствия макроциклов, образующихся при поликонденсации).

Значительно отличаются от описанных выше кривые молекулярно-массового распределения ФЗПФ, полученных из бис-ацетиленов с бензофеноновым фрагментом (IV и IIВ).

В этом случае ММР значительно расширяется за счет высокомолекулярной части и становится мультимодальным. Этим и обусловлена потеря корреляции между  $M_w$  и  $\eta_{\text{пр}}$  для полимера IV. Обнаруженная закономерность скорее всего отражает наличие нескольких конкурирующих реакций роста молекулярной цепи. При этом, возможно, образуются разветвленные макромолекулы. Данное явление требует дальнейшего исследования.

Температура стеклования ФЗПФ варьировалась от 282 до 315°C в зависимости от строения мономеров, используемых в синтезе. Результаты термогравиметрического анализа указывают на превосходную термостабильность ФЗПФ (табл. 3). Температура 10%-ной потери массы для всех полимеров в атмосфере аргона находилась в пределах 639–666°C и на воздухе в пределах 610–643°C.

Все синтезированные ФЗПФ растворимы в обычных органических растворителях – толуоле, ТГФ, ДМСО, ДМАА, N-метилпирролидоне, хлороформе. Хорошая растворимость в хлороформе позволила получить на основе некоторых полимеров пленки, механические свойства которых при 25°C приведены в табл. 3. Из полимеров, содержащих в своей структуре хиноксал-2,3-диильные фрагменты, не удалось получить пленки из-за недостаточно высоких ММ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам.

### *Синтез*

#### *бис-(трифенилцикlopентадиенон)арилена I*

В колбу, снабженную холодильником, загружали 11.6 г (26 ммоля) 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)бензофенона и 10.9 г (52 ммоля) 1,3-дифенилакетона в 700 мл абсолютного этанола. Смесь доводили до кипения, добавляли раствор 1 г KOH в 20 мл абсолютного этанола и кипятили 45 мин. Затем реакционную массу охлаждали ледяной водой, выпавший темно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 5 ч. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя толуол как элюент.

Выход 89.3%,  $T_{пл} = 301\text{--}302^{\circ}\text{C}$  (из этанола). Аналогично получали соединение БФДА II, характеристики которого приведены в табл. 1.

### *Синтез 4,4'-диэтинилбензофенона*

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и холодильником, загружали 2.17 г (5 ммоля) 4,4'-дийодбензофенона, 50 мл ДМАА и в токе аргона добавляли 1.0 г (12 ммоля) 2-метил-3-бутин-2-ола, 0.05 г (0.01 ммоля) трифенилfosфина и 6 мл триэтиламина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 20 мин, после чего добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) дихлорида бис-(трифенилfosфина)палладия. Далее смесь нагревали до 80°C и добавляли 0.038 г (0.2 ммоля) однойодистой меди. Реакцию проводили 10 ч, контролируя ее ход с помощью ТСХ. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакууме при 30°C 20 ч.

В колбу загружали 1.19 г (2 ммоля) полученного 4,4'-бис-(диметилэтинилкарбинол)бензофенона, 0.297 г (5.3 ммоля) KOH и 12.5 мл толуола.

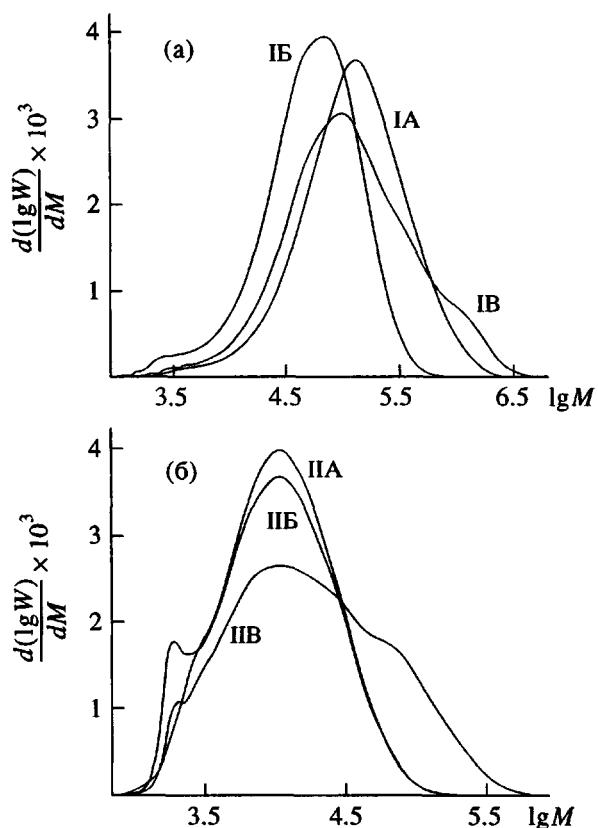


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения ФЗПФ. а – IA, IB, IV; б – IIА, IIБ, IIВ.

Раствор кипятили при перемешивании 5 ч, затем реакционную массу охлаждали и толуол отгоняли в вакууме. Образовавшийся осадок растворяли в хлористом метилене и органический слой экстрагировали водой. Органическую часть затем сушили сульфатом магния, растворитель отгоняли на

Таблица 3. Некоторые характеристики ФЗПФ

–X–	–Ar–	$T_c, ^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}, ^{\circ}\text{C}$ (TGA, $\Delta T = 4.5$ град/мин, воздух)	Свойства пленок при растяжении (25°C)	
				$\sigma, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$
I	A	282	610 (649)	804	8.3
	B	306	635 (666)	707	6.0
	B	303	643 (658)	742	49
II	A	315	625 (639)	–	–
	B	308	628 (650)	–	–
	B	301	630 (641)	–	–

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

роторном испарителе, образовавшийся осадок сушили в вакууме.

$T_{\text{пл}} = 166\text{--}168^{\circ}\text{C}$  (из этанола), выход 70%.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.73$  (*d*, 4Н), 7.59 (*d*, 4Н), 7.59 (*d*, 4Н), 3.25 (*s*, 2Н);

ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194.89$  (CO), 136.94 (2C), 131.98 (4C), 129.75 (4C), 126.41 (2C) Ar; 82.61 (2C, C≡C), 80.22 (2C, ≡C—H).

#### Синтез фенилзамещенных полифениленов

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и холодильником, загружали 0.7949 г (1 ммоля) БФДА I, 0.126 г (1 ммоля) *n*-диэтилбензола, 2.8 мл трихлорбензола. Смесь кипятили в токе аргона при перемешивании 40 ч. Реакционную массу охлаждали и выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок полимера отфильтровывали и кипятили затем 1 ч в метаноле. Очищенный таким образом осадок полимера отфильтровывали, промывали, сушили в вакууме при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч. Аналогично синтезированы все ФЗПФ, характеристики которых представлены в табл. 2 и 3.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 и 100.61 МГц соответственно.

ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье спектрофотометра "Perkin-Elmer 1720 X", оснащенного Nd : YAG-лазером ( $\lambda$  возбуждения КР 1064 нм).

ТГА проводили на приборе "Perkin-Elmer TGA-4" при нагревании со скоростью 10 град/мин.

ДСК осуществляли на приборе "Perkin-Elmer DSC-4" при скорости нагревания 20 град/мин.

Анализ ММР проводили методом ГПХ на приборе фирмы "Waters", состоящем из насоса M-600, двух колонок U-Styragel Linear, спектрофотометрического детектора M-484 и системы сбора и обработки данных Maxima. Условия хроматографирования: ТГФ,  $30^{\circ}\text{C}$ , скорость 1 мл/мин,  $\lambda = 260$  нм. Калибровка по ПС-стандартам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stille J.K., Harris F.W., Rakutis R.O., Mukamal H.J. // *J. Polym. Sci. B*. 1966. V. 4. № 10. P. 791.
2. Ried W., Freitag D. // *Naturwissenschaften*. 1966. B. 53. № 12. S. 306.
3. Mukamal H., Harris F.W., Stille J.K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1967. V. 5. № 11. P. 2721.
4. Stille J.K., Rakutis R.O., Mukamal H., Harris F.W. // *Macromolecules*. 1968. V. 1. № 5. P. 431.
5. Stille J.K. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1969. V. 3. № 6. P. 1043.
6. Stille J.K., Noren G.K. // *J. Polym. Sci. B*. 1969. V. 7. № 7. P. 525.
7. Stille J.K., Gilliams Y. // *Macromolecules*. 1971. V. 4. № 4. P. 515.
8. Stille J.K., Noren G.K. // *Macromolecules*. 1972. V. 5. № 1. P. 49.
9. Neenan T.X., Kumar U., Miller T.M. // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1994. V. 35. № 1. P. 391.
10. Kumar U., Neenan T.X. // *Macromolecules*. 1995. v. 28. № 1. P. 124.
11. Rusanov A.L. // *Progr. Polym. Sci.* 1994. V. 19. № 3. P. 589.
12. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Бегремов М.М., Хомина И.А., Микитаев А.К. // *Изв. АН., Сер. хим.* 1996. № 5. С. 1229.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

#### Chloral-Based Phenylated Polyphenylenes

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

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

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

\*\*\* Chemical Department, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—New bis(triphenylcyclopentadienone)arylenes were synthesized by the reaction of bis(phenylglyoxalyl)arylenes with 1,3-diphenylacetone in ethanol. New phenyl-substituted polyphenylenes were obtained from bis(triphenylcyclopentadienone)arylenes and bis(acetylene)s by the Diels–Alder reaction in trichlorobenzene. Some properties of the resulting polymers and the films made of these polymers were studied.