

УДК 541.64:542.954

ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИЭТИНИЛБЕНЗОФЕНОНА

© 2000 г. А. Л. Русанов*, М. Л. Кештов*,
С. В. Кештова**, П. В. Петровский*, Ю. Ф. Кундина*

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

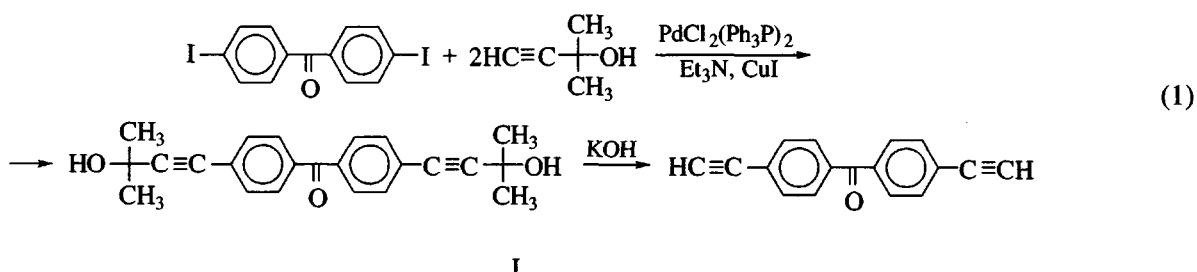
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 07.12.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Для синтеза фенилзамещенных полифениленов по реакции Дильса–Альдера в мягких условиях в качестве диенофильного компонента реакции использован 4,4'-диэтинилбензофенон. Полученные на его основе полифенилены сочетают высокую термостабильность и хорошую растворимость в ДМФА, ДМСО, диоксане, хлороформе и толуоле.

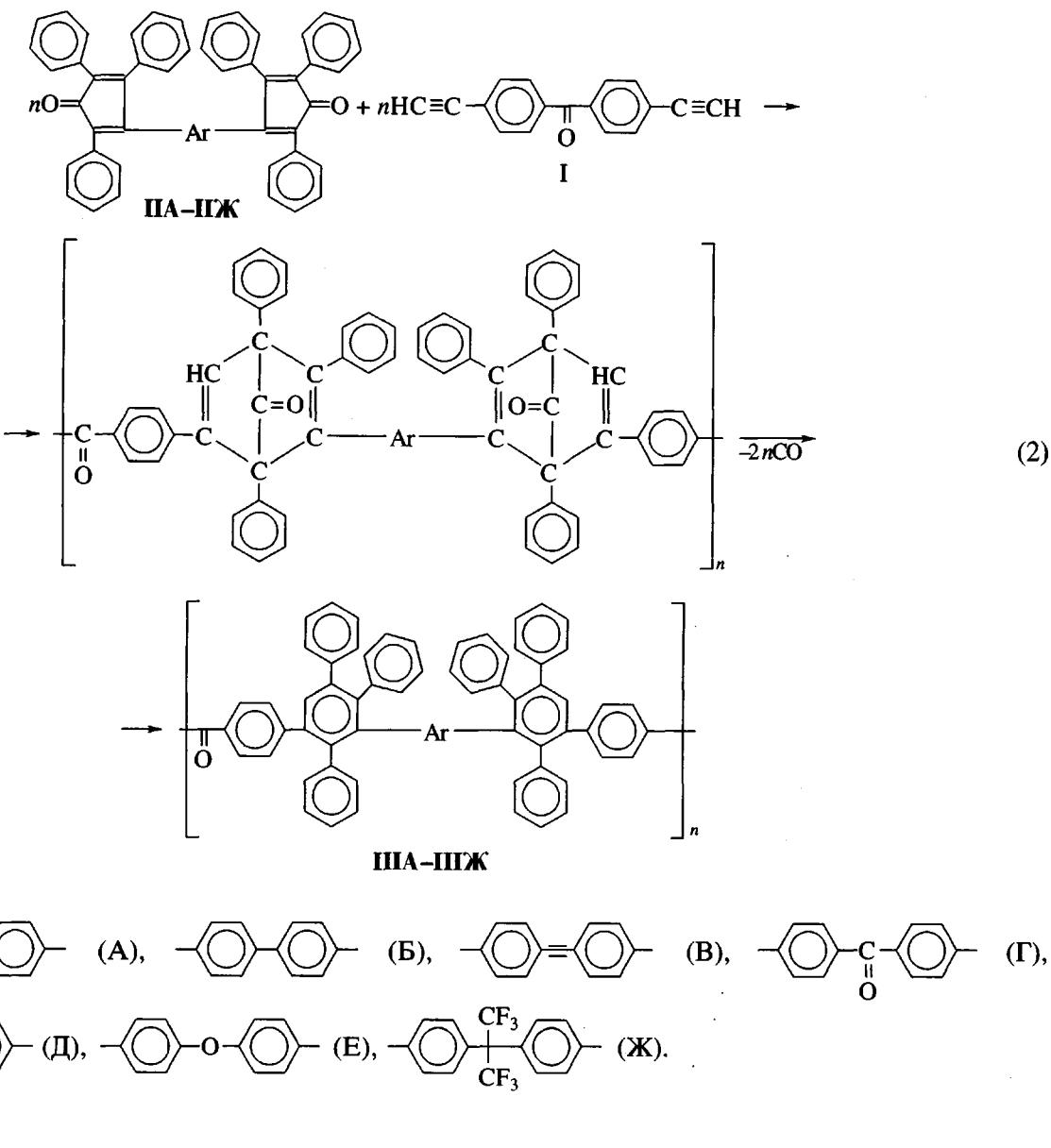
В ряду диэтинилариленов (ДЭА), используемых в реакциях синтеза фенилзамещенных полифениленов (ФЗПФ) по реакции Дильса–Альдера, наибольшее распространение получили 1,4-диэтинилбензол [1], 1,3-диэтинилбензол [1] и 4,4'-диэтинилдифенилоксид [2]. Между тем, реакция Дильса–Альдера наиболее гладко проте-

кает при наличии в диенофилах электроноакцепторных групп [3]. Это обстоятельство определило наш интерес к использованию в качестве ДЭА 4,4'-диэтинилбензофенона (I). Соединение I синтезировали в соответствии со схемой на основе 4,4'-дийодобензофенона, являющегося производным хлораля [4]:



Синтез соединения I был описан ранее [5] с использованием несколько иной менее эффективной реакционной схемы. Строение этого соединения подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и КР. В протонных спектрах соединения I присутствуют сигналы при δ (м. д.): 7.73 (д, 4Н, $J = 8.1$ Гц), 7.59 (д, 4Н, $J = 8.1$ Гц) и

3.25 м. д. (с, 2Н), относящиеся к ароматическим протонам бензофенонового и этинильного фрагментов. В спектрах ЯМР ^{13}C проявляются два резонансных пика, относящихся к этинильным углеродам при $\delta = 82.61$ и 80.22 м. д. и к углероду карбонила при 194.89 м. д. Синтез ФЗПФ осуществляли в соответствии со схемой, согласно методикам [1, 2, 6–8].



Синтез проводили в среде 1,2,4-трихлорбензола при 130–140°C в течение 7 ч, т.е. в условиях более мягких по сравнению с условиями синтеза ФЗПФ на основе свободных от электроноакцепторных групп ДЭА [1, 2]. Реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с приведенными вязкостями 0.51–0.89 дL/g. Строение ФЗПФ было подтверждено данными фурье-ИК, КР, а также ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. В фурье-ИК-спектрах полимеров III отсутствуют характерные сигналы карбонила (1710 cm^{-1}) тетрафенилцикlopентадиенононов, а также полосы поглощения концевых этинильных групп ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$). Исключение составляет соединение III β , где сохраняется вторичная этинильная группа, принадлежащая бис-цикlopентадиеноноу II β .

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений IIIA-PJ отсутствуют сигналы карбонильных групп цикlopентадиенонового (~200 м. д.) и этинильного (~90 м. д.) фрагментов соответственно. Исключение составляет полимер III β , где не затрагивается вторичная этинильная группа, относящаяся к бис-цикlopентадиеноновому фрагменту II β . В отличие от большинства ароматических конденсационных полимеров, ФЗПФ быстро растворяются при комнатной температуре в обычных растворителях – N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, *m*-крезоле, хлорформе и хлористом метилене. Особый интерес вызывает то, что они растворимы в толуоле и *n*-ксилоле. Видимо, это обусловлено уменьшением молекулярной симметрии и межмолекулярной ассоциации, вследствие большого

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров III

-Ar-	η (m-крезол, 25°C), дL/g	M_n	M_w	M_w/M_n
А	0.88	69200	712470	10.3
Б	0.62	20180	61790	3.1
В	0.51	19235	166190	8.6
Г	0.48	48300	258600	5.4
Д	0.29	8800	38400	4.4
Е	0.73	30890	271610	8.8
Ж	0.89	38860	411120	10.6

количества фенильных заместителей, а также различных изомерных структур, образующихся в результате поликонденсации по Дильсу–Альдеру и затрудняющих упаковку полимерной цепи. ФЗПФ имеют M_n и $M_w = (8.8\text{--}69.2) \times 10^3$ и $(38.4\text{--}712.5) \times 10^3$ соответственно, полидисперсность $M_w/M_n = 3.06\text{--}10.57$ (табл. 1).

Температуры стеклования ФЗПФ оценены с помощью термомеханического анализа, результаты которого приведены в табл. 2. Значения T_c , варьируются в пределах 258–330°C. В зависимости от структуры бис-цикlopентадиенового фрагмента T_c понижается в ряду ША > ШВ > ШБ > ШД > ШГ > ШЖ > ШЕ. Термо- и термоокислительные стабильности полимеров оценены методом

ТГА. Как видно из табл. 2, все они обнаруживают высокую термостабильность: температуры 10%-ной потери массы на воздухе и в аргоне находятся в пределах 591–643 и 630–658°C соответственно.

Хорошая растворимость ФЗПФ в хлороформе позволила получить на основе некоторых полимеров пленки, механические свойства которых приведены в табл. 2. Предел прочности и растяжения при разрыве лежит в интервале 68.1–91.9 МПа и 6.5–49% соответственно. Исследования электрических свойств показали, что ФЗПФ обнаруживают более низкие значения диэлектрических констант (2.65–3.00 при 0% влажности) по сравнению с типичными полииимидаами (3.0–3.5 при 0% влажности) [9], что, видимо, обусловлено большим свободным объемом и отсутствием полярных групп в полимерной цепи. При 50%-ной влажности ϵ' полимеров Ш увеличивается всего на 2%, в то время как для ПИ и полиарилэфиров (ПАЭ) эти же значения достигают ~10–20% [9, 10]. Это, вероятно, связано с большей гидрофобностью ФЗПФ, чем ПИ и ПАЭ. Полимер ШЖ, содержащий гексафторизопропилиденовую группу, показывает достаточно низкое значение $\epsilon' = 2.65$ (при 0% влажности), которое почти не меняется при 50%-ной влажности ($\epsilon' = 2.66$) по сравнению с полимерами ША–ШЕ. Введение объемистой гексафторизопропилиденовой группы в полимерную цепь увеличивает свободный объем и гидрофобность полимера, уменьшает плотность упаковки и электронную поляризуемость – все это приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости ШЖ. Гидрофобность, высокая термостабильность и низкая диэлектрическая проницаемость ФЗПФ делает их

Таблица 2. Некоторые свойства полимеров III

-Ar-	$T_{\text{размягч.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ (ТГА, воздух*)	$\sigma, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$	Диэлектрическая проницаемость ϵ' при относительной влажности	
					0%	50%
А	340	600(645)	79.8	16.5	2.80	2.87
Б	305	610(653)	91.9	17.7	2.70	2.77
В	330	591(630)	68.1	6.45	2.81	2.84
Г	295	643(658)	74.2	49	3.00	3.05
Д	301	630(641)	–	–	–	–
Е	258	598(630)	76.7	7.5	2.90	2.96
Ж	285	570(635)	78.0	6.6	2.65	2.66

* В скобках – в аргоне.

возможными кандидатами в качестве межслойных диэлектриков в пакетах мультиинтегральных схем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4,4'-диэтинилбензофенона

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и холодильником, загружали 2.17 г (5 ммолей) 4,4'-дийодбензофенона, 50 мл ДМФА и в токе аргона добавляли 1 г (12 ммолей) 2-метил-3-бутил-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) палладиевого комплексного катализатора. Смесь нагревали до кипения и добавляли 0.038 г (0.02 ммоля) однодистой меди. Реакцию проводили 10 ч, контролируя ее ход ТСХ. Смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакууме. Затем 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. Раствор кипятили 5 ч, затем охлаждали и толуол отгоняли в вакууме. Образовавшийся осадок растворяли в хлористом метилене, органический слой промывали водой и сушили $MgSO_4$, растворитель отгоняли, осадок сушили в вакууме. Получили кристаллическое вещество белого цвета с $T_{пл} = 166\text{--}168^{\circ}\text{C}$ (из этанола) и выходом 70% (по лит. данным [5] $T_{пл} = 165\text{--}167^{\circ}\text{C}$). Вычислено, %: C 88.67; H 4.38. Найдено, %: C 88.45; H 4.18. ЯМР ^1H ($CDCl_3$): $\delta = 7.73$ (д, $J = 8.1$, 4Н), 7.59 (д, $J = 8.1$, 4Н), 3.25 м. д. (с, 2Н). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): $\delta = 194.89$, 136.94, 131.98, 129.75, 126.41, 82.61, 80.22 м. д.

Синтез фенилзамещенных полифениленов

В трехгорлую колбу, емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником загружали 1 г (1 ммоль) соединения ПА, 0.126 г (1 ммоль) 4,4'-диэтинилбензофенона, 2.8 мл трихлорбензола. Смесь перемешивали при 130–140 $^{\circ}\text{C}$ в токе аргона в течение 7 ч. После охлаждения выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили в вакууме при 120 $^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч. Аналогично синтезировали все ФЗПФ, характеристики которых представлены в табл. 1 и 2.

Фурье-ИК и КР-спектры регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 1720 X). Спектры ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C записывали на приборе "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 и 100.61 МГц соответственно. $CDCl_3$ и тетраметилсилан использовали в качестве растворителя и внутреннего стандарта.

ТГА и ДСК регистрировали на приборах "Perkin-Elmer" (модель TGA-7) и "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) при скорости нагревания 20 град/мин.

Анализ ММР осуществляли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters". Условия хроматографирования: ТГФ, 30 $^{\circ}\text{C}$, скорость 1 мл/мин, $\lambda = 260$ нм. Калибровка по ПС-стандартам.

Диэлектрические константы полимерных пленок (38–80 мкм) определяли с помощью цифрового измерителя CRL модели E7-8 при частоте 1 кГц и влажности 0 или 50%.

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. Stille J.K., Noren G.K. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 1. P. 49.
3. Ogliauso M.L., Romanelli M.G., Becker E.I. // Chem. Rev. 1965. V. 65. № 3. P. 350.
4. Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Казиева Т.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 670.
5. Kwock E.W., Baird T.J., Miller T.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2935.
6. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кештова С.В., Благодатских И.В., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
7. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M., Askadskii A.A., Shegolikhin A.N. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1998. V. 3. № 2. P. 794.
8. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Кириллов А.А., Киреев В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 325.
9. Merser F.W., Goodman T.D. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 188.
10. Merser F.W., Mckenzie M.T., Merlino G., Fone M.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. P. 1397.

Phenylated Polyphenylenes Based on 4,4'-Diethynylbenzophenone

A. L. Rusanov*, M. L. Keshtov*, S. V. Keshtova**, P. V. Petrovskii*,
and Yu. F. Kundina*

*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

Abstract—Phenylated polyphenylenes were synthesized by the Diels–Alder reaction carried out under mild conditions using 4,4'-diethynylbenzophenone as a dienophilic component. It was shown that the synthesized polyphenylenes combine high thermal stability and good solubility in DMF, DMSO, dioxane, chloroform, and toluene.