

УДК 541.64:542.954

## АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ

© 2000 г. А. Л. Русанов, М. Л. Кештов, Н. М. Беломоина

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

Поступила в редакцию 20.05.99 г.

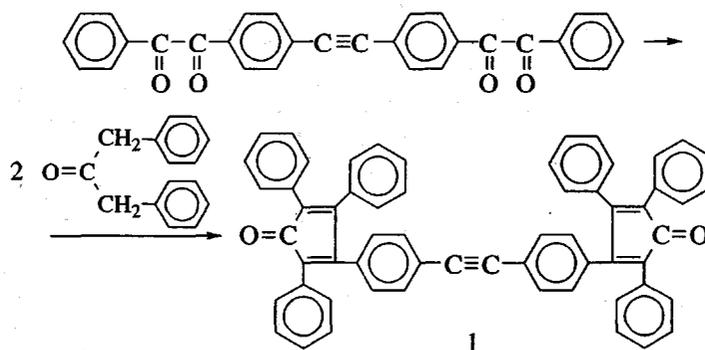
Принята в печать 02.11.99 г.

Взаимодействием 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)толана с двукратным мольным количеством 1,3-дифенил-ацетона в этаноле получен новый мономер 4,4'-бис-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-4-ил-1-он)толан. По реакции Дильса–Альдера в трихлорбензоле из этого мономера и бисацетиленов синтезированы новые ацетиленсодержащие фенилзамещенные полифенилены. Изучены некоторые свойства полученных полимеров и пленок на их основе; показана возможность сшивания полимеров по тройным связям.

Введение ацетиленовых фрагментов в основные цепи термопластичных ароматических конденсационных полимеров является эффективным методом повышения их температур стеклования после переработки в изделия [1–7]. Этот подход, успешно использованный ранее применительно к полиимидам [3–6], простым полиэфирам [7, 8] и полифенилхиноксалинам [9], был распространен в рамках настоящей работы на фенилзамещенные полифенилены (ФЗПФ), получаемые взаимодействием фенилзамещенных бис-цикло-

пентадиенонов (ФБЦП) с диэтилариленами по реакции Дильса–Альдера [10–12].

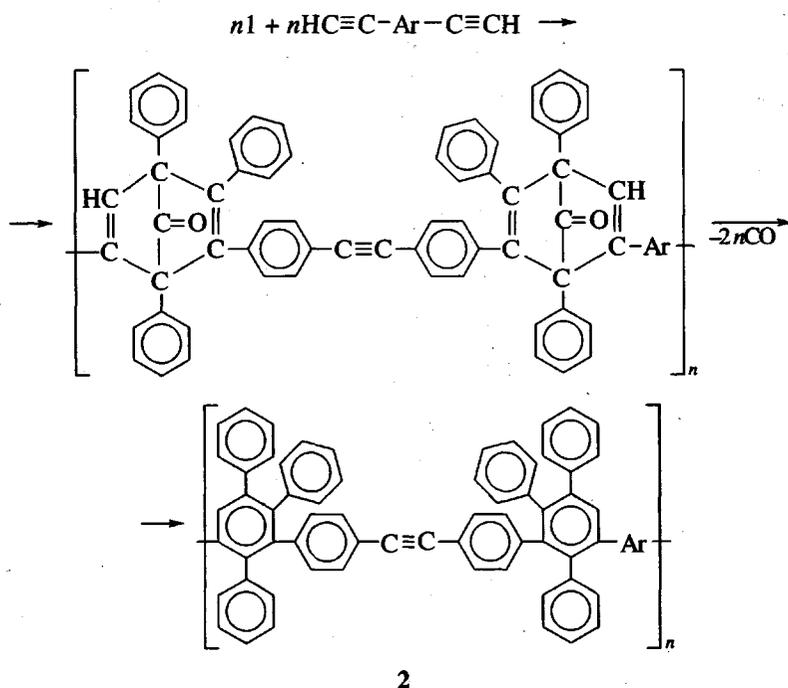
Для получения ацетиленсодержащих ФЗПФ был разработан метод синтеза нового ФБЦП – 4,4'-бис-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-4-ил-1-он)толана (1) – основанный на взаимодействии описанного ранее [9] 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)толана с двукратным мольным количеством 1,3-дифенил-ацетона



Строение соединения 1 было подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C (табл. 1).

Синтез ацетиленсодержащих ФЗПФ был осуществлен взаимодействием соединения 1 с различными диэтилариленами – *n*-диэтинилбензолом,

*m*-диэтинилбензолом, 4,4'-диэтинилбензофеноном в соответствии со схемой



где  $-\text{Ar}- =$  (полимер А), (поли-  
мер Б), (полимер В).

Синтез ФЗПФ осуществляли в 1,2,4-трихлорбензоле при 120°C в токе аргона в течение 40 ч. Реакции протекали гомогенно и приводили к образованию ФЗПФ, обладающих умеренными вязкостными характеристиками (табл. 2). При повышении температуры реакционной смеси до 150°C

Таблица 1. КР- и ЯМР-спектральные характеристики соединения 1

$\nu, \text{cm}^{-1}$	Хим. сдвиги $\delta$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ )	
	ЯМР $^1\text{H}$	ЯМР $^{13}\text{C}$
2215 (C≡C)	7.46 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц)	220.1 (C=O, 2C)
1703 (C=O)	7.32–7.24 (м, 26H)	154.13 (2C) (ч), 153.73 (2C) (ч),
1599 (C=C)	7.04–7.02 (м, 8H)	139.80 (2C) (ч), 133.01 (2C) (ч),
		132.22 (2C) (ч), 130.67 (2C) (ч),
		130.55 (2C) (ч), 130.05 (4C, CH),
		130.03 (4C, CH), 129.94 (4C, CH),
		129.22 (4C, CH), 128.43 (2C, CH),
		127.99 (4C, CH), 127.98 (4C, CH),
		127.92 (4C, CH), 127.43 (2C, CH),
		127.30 (2C, CH), 126.09 (4C, CH),
		125.43 (2C) (ч), 125.43 (2C) (ч),
		89.3 (2C, C≡C)

Таблица 2. Некоторые характеристики ацетиленсодержащих ФЗПФ

Ag	$h_{пр}$ (ДМФА, 25°C), дл/г	Температура, °C			Свойства пленок при растяжении (25°C)	
		начала деформации по ТМК*	максимума на кривой ДСК	10%-ной потери массы** ( $\Delta T = 4.5$ град/мин)	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
2А	0.62	345/370	347	590/645	65.0	5.0
2Б	0.41	328/365	342	570/615	–	–
2В	0.51	330/370	380	591/630	68.0	6.5

\* ТМК – термомеханические кривые; в числителе – для исходных полимеров, в знаменателе – для полимеров после прогрева до 450°C.

\*\* В числителе – нагревание на воздухе, в знаменателе – в аргоне.

наблюдается гелеобразование, что, по-видимому, связано со “сшиванием” полимеров по тройным связям.

Строение ФЗПФ было подтверждено данными ИК-, Раман- и ЯМР-спектроскопии, а также данными элементного анализа.

Присутствие полос поглощения в области 2210–2215  $\text{см}^{-1}$  в КР-спектрах (рис. 1) и хим. сдвигов  $\delta = 90$  м. д. в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для каждого полимера подтверждает наличие групп  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  в цепях макромолекул ФЗПФ, а отсутствие полос поглощения вблизи 1703  $\text{см}^{-1}$  в КР-спектрах (рис. 1) и хим. сдвигов  $\delta = 200$  м. д. в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  свидетельствует об образовании высокомолекулярных полимеров.

Некоторые характеристики синтезированных ФЗПФ приведены в табл. 2. Все они растворимы в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА, N-метилпирролидон). На основе полимеров были получены пленки, свойства которых также представлены в табл. 2.

На термограммах ДСК всех образцов полимеров наблюдаются широкие экзотермы, достигающие максимумов в диапазоне 342–380°C. Указанные экзотермы обусловлены химическими превращениями макромолекул ФЗПФ по ацетиленовым группам, включающими, в частности, образование тризамещенных бензольных циклов [13–16], выполняющих функции межузловых фрагментов.

Температуры начала деформации ФЗПФ, определенные по термомеханическим кривым (ТМК), лежат в области 325–345°C. При повторном нагревании этих образцов до 450°C на термограммах ДСК исчезают экзотермические пики. Полимеры становятся не растворимыми в органических рас-

творителях, хотя и сохраняют способность к деформированию.

Типичные ДСК-термограммы полимера 2А показаны на рис. 2 до (кривая 1) и после прогрева (кривая 2).

Температуры 10%-ной потери массы ФЗПФ, определенные методом ДТГА на воздухе и в атмосфере аргона, находятся в диапазоне 570–590 и 615–645°C соответственно. Как следует из табл. 2, ацетиленсодержащие полифенилены более термостойки, чем их аналоги без этинильных фрагментов. Видимо, при температуре выше 350°C эти по-

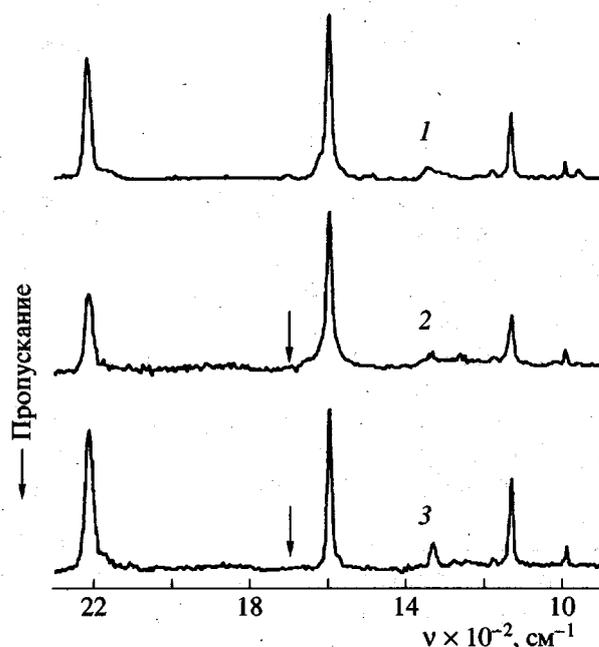


Рис. 1. Фурье-КР-спектры соединения 1 (1), полимеров 2А (2) и 2Б (3).

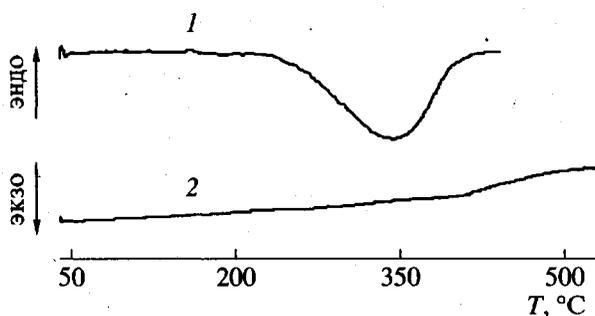


Рис. 2. Кривые ДСК полимера 2А при первом (1) и втором (2) нагревании образца.

лимеры сшиваются по тройным связям, что препятствует быстрой дальнейшей потере массы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам.

Фурье-КР-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрофотометра "Perkin-Elmer" (модель 1720 X) (КВг). 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.

ТГА осуществляли на приборе "Perkin-Elmer" (модель TGA-7) при нагревании со скоростью 10 град/мин, ДСК – на приборе "Perkin-Elmer" (модель DSK-4) при скорости нагревания 20 град/мин.

#### Синтез соединения 1

В колбу, снабженную холодильником и капельной воронкой, загружали 14.18 г (26 ммоль) 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)толана и 10.9 г (52 ммоль) 1,3-дифенилацетона в 700 мл абсолютного этанола. Смесь доводили до кипения, добавляли раствор 1 г КОН в 20 мл абсолютного этанола и кипятили 45 мин. Затем реакционную массу охлаждали, выпавший темно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме при 80°C в течение 5 ч. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя толуол как элюент. Выход 76%, продукт после перекристаллизации из этанола не плавится.

Найдено, %:	C 90.87	H 4.65
Для $\text{C}_{60}\text{H}_{38}\text{O}_2$		
вычислено, %:	C 91.11	H 4.84

### Полимеры

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и холодильником, загружали 0.7910 г (1 ммоль) соединения 1, 0.126 г (1 ммоль) *n*-диэтилбензола, 2.8 мл трихлорбензола. Смесь кипятили в токе аргона при перемешивании 40 ч. Реакционную массу охлаждали и выливали в 100 мл метанола. Осадок полимера отфильтровывали и экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном. Очищенный таким образом полимер сушили в вакууме при 120°C 12 ч. Аналогично синтезированы все ФЗПФ, характеристики которых представлены в табл. 2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hergenrother P.M. // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. 1980. V. 19. P. 1.
- Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Курапов А.С. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 3. С. 518.
- Takeichi T., Date H., Takayama Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 7. P. 1989.
- Takeichi T., Ogura S., Takayama Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 12. P. 3377.
- Takeichi T., Date H., Takayama Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 3. P. 579.
- Takeichi T., Tanikawa M., Zuo M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 12. P. 2395.
- Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кештова С.В., Благодатских И.В., Мукитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 397.
- Rusanov A.L., Keshtov M.L., Sarkisyan G.B., Zuo M., Takeichi T. // Kobunshi Ronbunshu. 1999. V. 56. № 7. P. 434.
- Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Петровский П.В., Щеголихин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1381.
- Stille J.K., Harris F.W., Rakutis R.O., Mukamal H.J. // J. Polym. Sci. A. 1996. V. 4. P. 791.
- Ried W., Freitag D. // Naturwissenschaften. 1966. B. 53. № 12. S. 306.
- Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кештова С.В., Благодатских И.В., Мукитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
- Gao Ch., Paventi M., Hay A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 3. P. 413.
- Jayaraman S., Srinivasan R., McGrath J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 10. P. 1551.
- Delfort B., Lucotte G., Cormier L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 9. P. 2451.
- Lindley P.M., Reinhardt B.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 7. P. 1061.

**Acetylene-Containing Phenylated Polyphenylenes****A. L. Rusanov, M. L. Keshtov, and N. M. Belomoina***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—A new monomer, 4,4'-bis(2,3,5-triphenylcyclopentadien-4-yl-1-on)tolane was synthesized by the reaction of 4,4'-bis(phenylglyoxalyl)tolane with a twofold molar amount of 1,3-diphenylacetone in ethanol. New acetylene-containing phenylated polyphenylenes were obtained from this monomer and bis(acetylenes) by the Diels–Alder reaction in trichlorobenzene. Some properties of the resulting polymers and the related films were studied, and it was demonstrated that the synthesized polymers can be crosslinked via triple bonds.