

УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ ПОЛИЭФИР- $\alpha$ -ДИКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ 2,2-бис-[4-(4-ФТОРФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)ФЕНИЛ]ГЕКСАФТОРПРОПАНА

© 2001 г. М. Л. Кештов\*, А. Л. Рusanов \*, С. В. Кештова \*\*,  
А. Н. Щеголихин\*\*\*, П. В. Петровский\*

\*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 24.08.2000 г.  
Принята в печать 10.04.2001 г.

Синтезированы новые полиэфир- $\alpha$ -дикетоны на основе ранее не описанного дифторароматического соединения – 2,2-бис-[4-(4-фторфенилглиоксалил)фенил]гексафторпропана. Все они обнаруживают растворимость в ДМФА, DMAA и N-метилпирролидоне, а также в ТГФ и хлороформе. Значения  $T_c$  полимеров варьируются в интервале 182–216°C, а температуры потери 10% массы в диапазоне 485–536 и 534–556°C на воздухе и в аргоне соответственно.

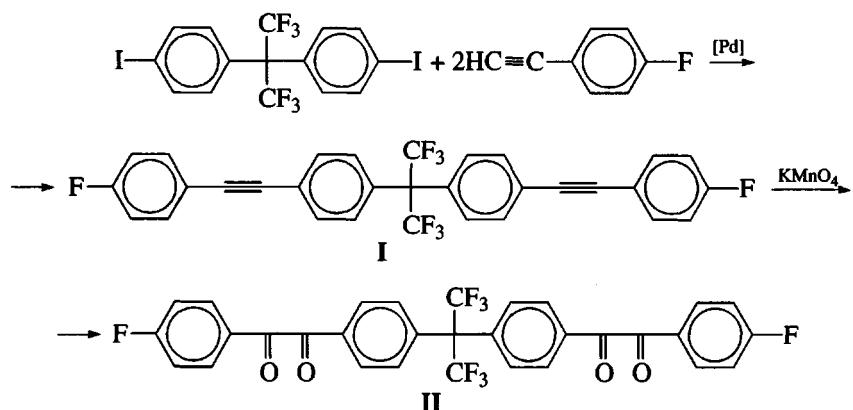
Ароматические полиэфиркетоны (АПЭК) – важный класс инженерных термопластов, успешно используемых в технике благодаря сочетанию термостойкости, прочности, хорошим механическим и электроизоляционным свойствам [1–3]. Однако применение АПЭК ограничено из-за их недостаточной растворимости и, как следствие, плохой перерабатываемости в изделия.

Одним из подходов по устранению этого недостатка является введение атома фтора в макромолекулы АПЭК. Действительно, недавние исследования [4–8] показали, что введение фтора в полимерную цепь придает последним повышенную растворимость (по сравнению с полиэфирэфиркетоном (ПЭЭК) – "Victrex") [9] без значительного уменьшения термостабильности, увеличивает температуру стеклования (при одновременном уменьшении кристалличности), повышает оптическую прозрачность, уменьшает диэлектрическую постоянную и влагопоглощение. Благодаря этим преимуществам фторированные АПЭК привлекли значительное внимание в качестве межслой-

ных диэлектриков в микроэлектронике [10, 11] и газоразделительных мембранных [12–14]. Принимая во внимание сказанное выше, мы синтезировали серию новых гексафторизопропилиденсодержащих АПЭК на основе дифторароматического соединения (ДФАС) – 2,2-бис-[4-(4-фторфенилглиоксалил)фенил]гексафторпропана (II). Выбор мономера II в качестве ДФАС в реакциях нуклеофильного замещения обусловлен тремя факторами. Во-первых, введение гексафторизопропилиденового фрагмента в ДФАС увеличивает реакционную способность последнего благодаря сильным электроноакцепторным свойствам двух групп CF<sub>3</sub>; во-вторых,  $\alpha$ -дикетон является более сильной активирующей группой, чем карбонильная и сульфоновая группы [15–17]; в-третьих,  $\alpha$ -дикетонные фрагменты в АПЭК обеспечивают возможность превращения таких полимеров в полигетероарилены (например, полифенилхиноксалины, полибензимидазолы, политриазины и т.д.).

Синтез ДФАС II был осуществлен в соответствии со схемой

E-mail: kiash@mail.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).



2,2-Бис-[4-(4-фторфенилглиоксалил)фенил]гексафторметан был получен Pd-катализируемой реакцией кросс-сочетания 4,4'-дийоддифенилгексафторметана с двукратным мольным количеством 4-фторфенилацетилена, дающим ДФАС I (выход 82%), и последующим окислением его перманганатом калия (выход 90%).

Строение соединений I и II подтверждены данными элементного анализа, спектроскопии

ИК-фурье, КР, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^{19}\text{F}$ . В ИК- и КР-спектрах соединения I присутствуют максимумы поглощения при  $2221$  и  $1157\text{ cm}^{-1}$ , характерные для связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{F}-\text{Ar}$  [18, 19], а в ИК- и КР-спектрах соединения II обнаружены сигналы при  $1683$  и  $1158\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к группам  $\text{C=O}$  и  $\text{F}-\text{Ar}$ . Отсутствие сигналов при  $2221\text{ cm}^{-1}$ , подтверждает полное превращение этинильной группы в  $\alpha$ -дикетонную (рис. 1).

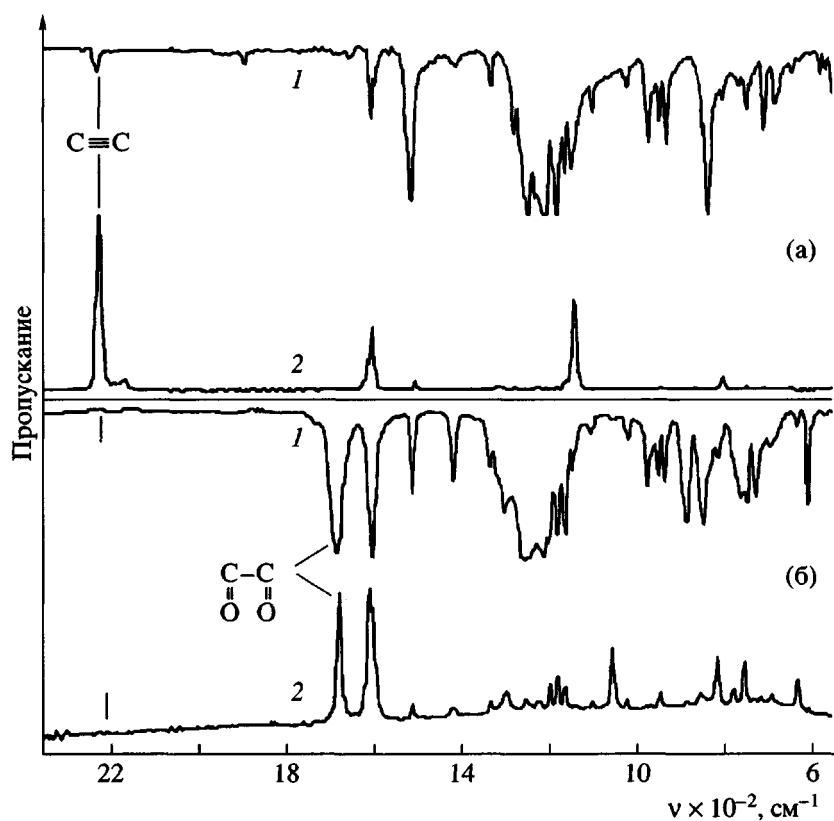


Рис. 1. ИК- (1) и КР-фурье спектры (2) соединений I (а) и II (б).

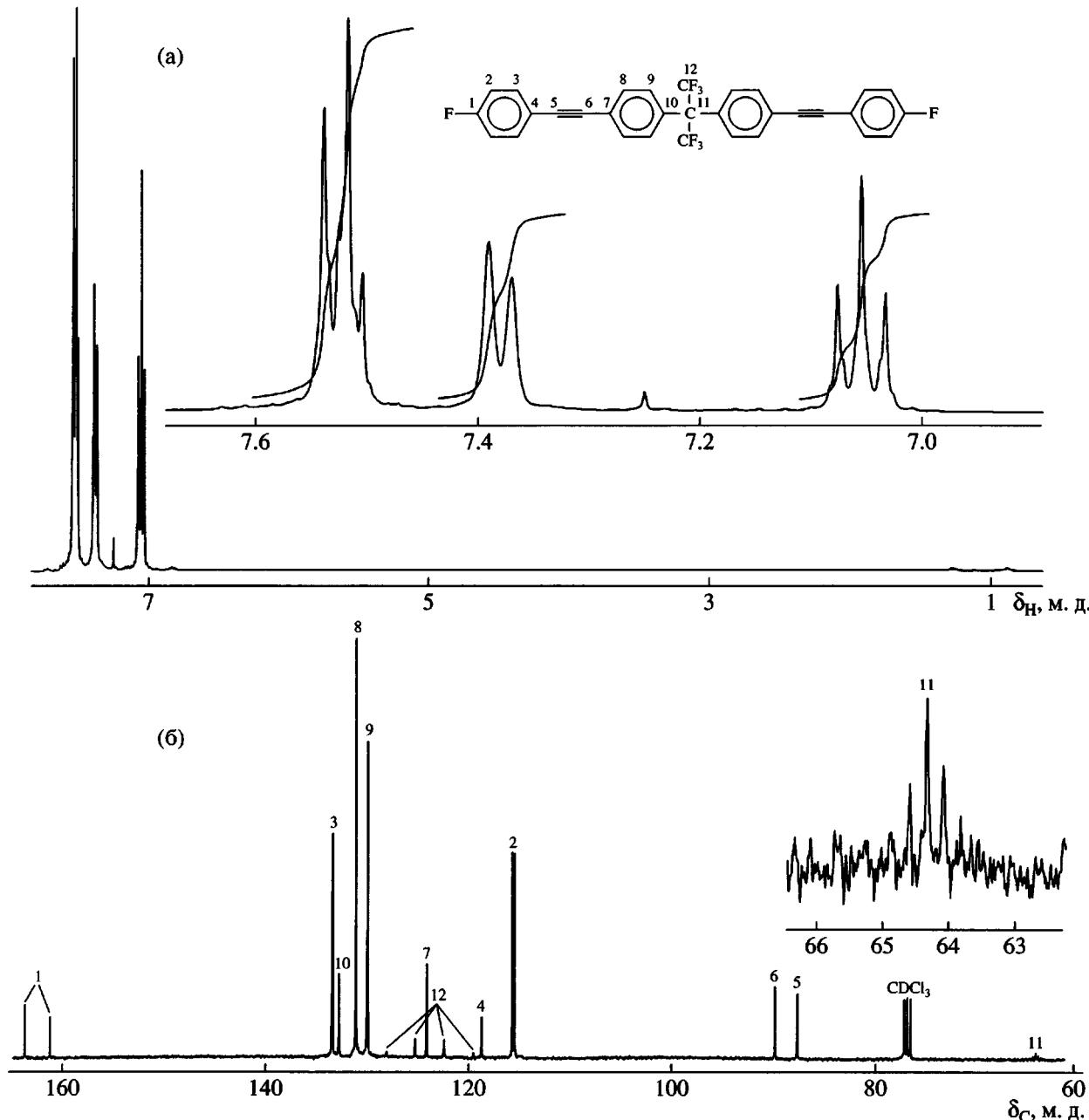


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а, в) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б, г) соединений I (а, б) и II (в, г).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений I и II в ароматической части присутствуют по две пары дублетов и по два мультиплета, которые хорошо согласуются с предлагаемыми структурами (рис. 2а, 2в). Более убедительные спектральные доказательства дают спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 1 и 2; рис. 2б, 2г). В алифатической части ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения I присутствуют три сигнала при  $\delta = 64.35$ , 87.73 и 89.93 м. д., относящиеся к четвертичному углероду (С11), который расщеплен в септет благодаря

двум группам  $\text{CF}_3$  и двум углеродам (С6, С5) этиильного фрагмента соответственно. В ароматической части присутствует дублет при  $\delta = 163.85$ , 161.43 м. д., характерный для атома углерода С1, непосредственно связанного с атомом фтора, и квартет, относящийся к С12. В углеродном спектре соединения II в области 192.4 и 191.64 м. д. присутствуют два сигнала, относящиеся к двум неэквивалентным карбонилам, а в области 165.5 и 168.9 м. д. – дублет, характерный для четвертич-

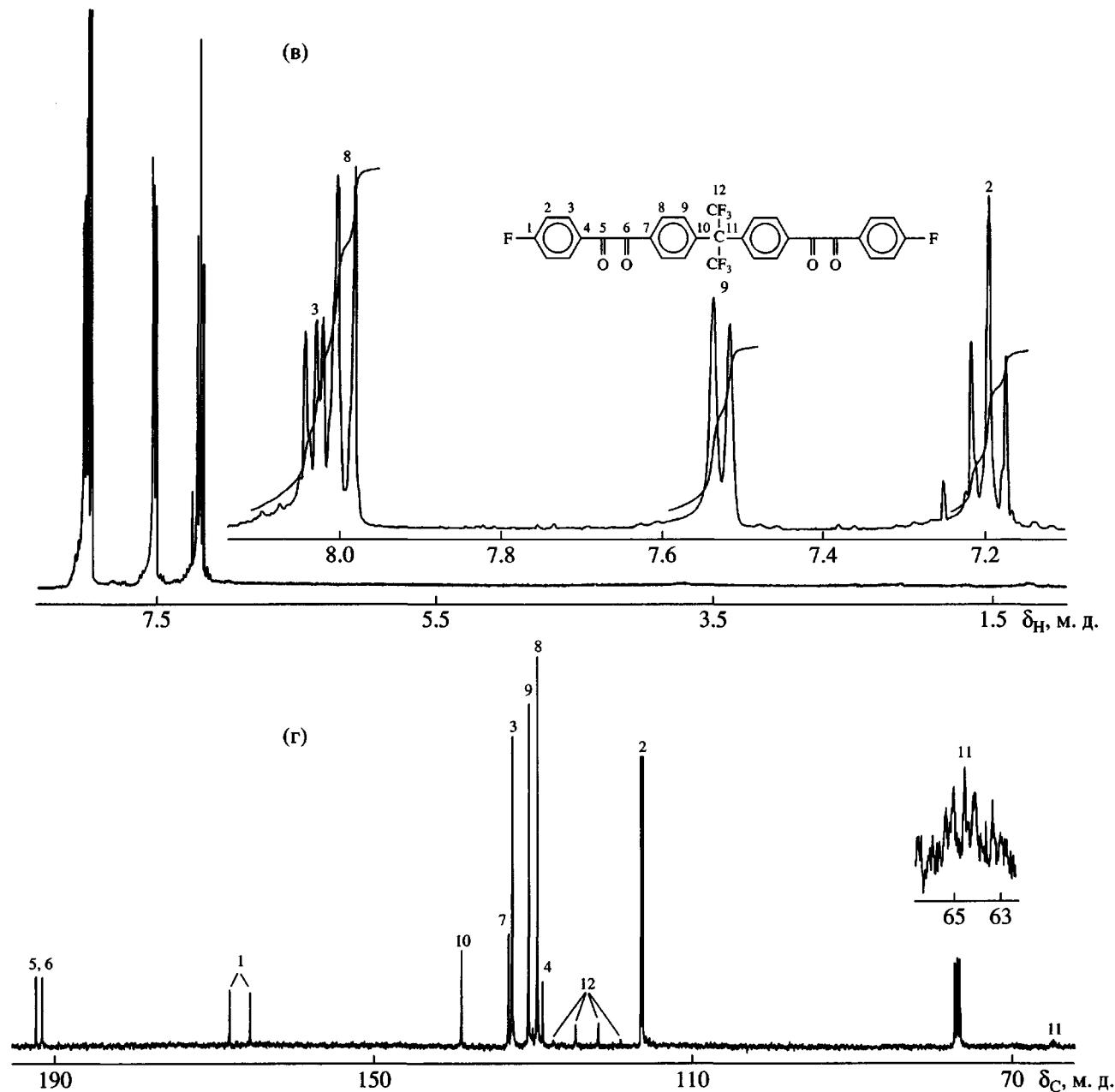


Рис. 2. (Окончание).

ного углерода F–Ar. В интервале 117–128 м. д. имеется квартет, относящийся к углероду C12. В алифатической части обнаружен септет, относящийся к углероду C11 (рис. 2в, 2г). В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений I и II присутствуют сигналы, в областях –63.31, –62.92 и –110.0, –101.14 м. д., соответствующие группам  $\text{CF}_3$  и Ar–F.

Термические характеристики соединений I и II были оценены методами ДСК и термогравимет-

рического анализа (рис. 3). На кривой ДСК соединения I присутствуют два сигнала: узкий эндотермический переход с максимумом при  $174^\circ\text{C}$ , относящийся к плавлению, и широкий экзотермический переход, начинающийся при  $350^\circ\text{C}$  и достигающий максимума при  $404^\circ\text{C}$ . Этот пик, видимо, связан со “сшиванием” по тройным связям [20–24]. При повторном нагревании эти сигналы исчезают, обнаруживая только  $T_c$  при  $234^\circ\text{C}$ , а в КР-спектрах



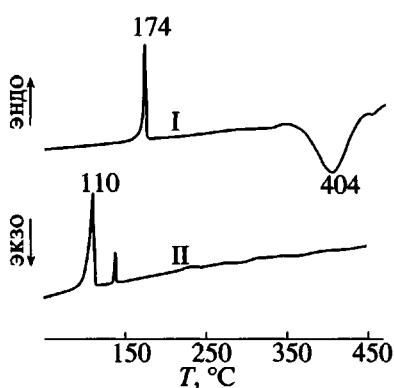
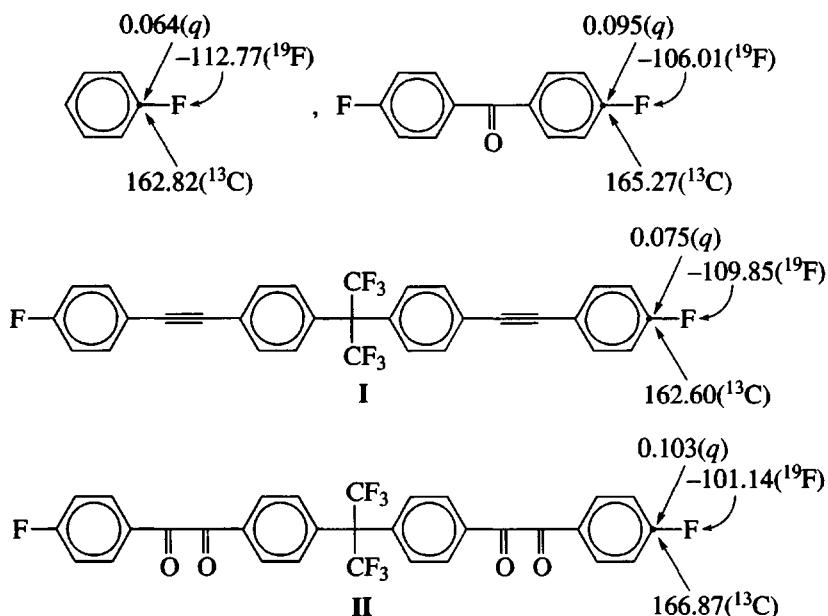


Рис. 3. Кривые ДСК соединений I и II.

указанного образца отсутствуют сигналы при  $2221\text{ cm}^{-1}$ , характерные для этинильных групп, что является дополнительным подтверждением

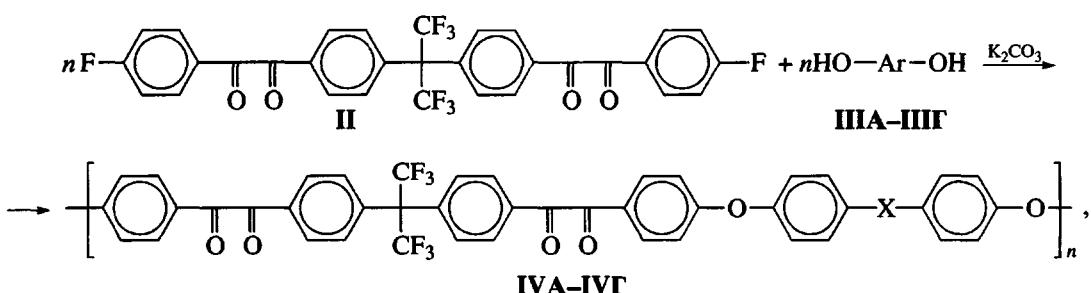
“сшивания” по тройным связям. На термограмме ДСК соединения II присутствуют два сигнала, интенсивный эндотермический переход с максимумом при  $110^\circ\text{C}$  и слабый при  $135^\circ\text{C}$ . Как было показано ранее, хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и плотности зарядов, рассчитанные квантовыми полуэмпирическими методами РМ3 и АМ1, являются чувствительными инструментами для оценки реакционной способности ДФАС в реакциях нуклеофильного замещения [22–25].

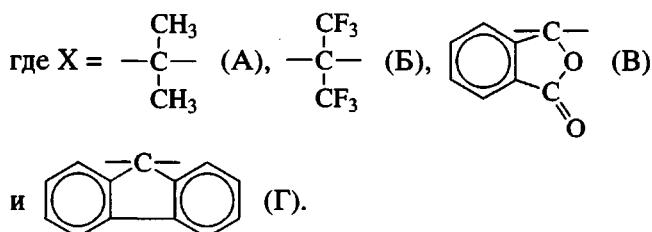
Ниже приведены хим. сдвиги и плотности зарядов, относящиеся к атомам реакционного центра соединений I и II в сравнении с традиционным активированным 4,4'-дифторбензофеноном и неактивированным фторбензолом.



Фторфенильные группы ДФАС II показывают слабопольный сдвиг по отношению к 4,4'-дифторбензофенону, указывая на то, что ДФАС II более активирован, чем последний. АПЭК IV были син-

тезированы конденсацией эквимольного количества соединения II с бисфенолами III в присутствии избытка  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве основания согласно схеме





На первой стадии поликонденсации температуру поддерживали в пределах 140–150°C в течение 4 ч до получения реакционной смеси (образование бисфенолята), после чего температуру поднимали до 180°C. Все реакции протекали гомогенно с выходами, близкими к количественным, и приводили к образованию АПЭК с  $\eta_{sp}(0.5\%) = 0.64$ –0.84 дL/g.

Все синтезированные АПЭК растворимы в ДМФА, DMAA и N-метилпирролидоне, а также в ТГФ и хлороформе, но не растворимы в ацетоне и в ДМСО.

Строение полимеров IV подтверждено спектроскопией ИК-фурье, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^{19}\text{F}$ . В ИК-фурье спектрах всех полимеров присутствуют максимумы поглощения в областях 1680–1670, 1602–1598 и 1260–1243 см $^{-1}$ , характерные для карбонила (CO), *пара*-замещенных фениловых и эфирных (Ar—O—Ar) фрагментов соответственно [6] (рис. 4). ЯМР  $^1\text{H}$  спектры АПЭК очень сложные, интерпретировать их затруднительно, однако в спектре соединения IVA отношение интегральных интенсивностей алфатической части ( $\delta_{CH} = 1.71$  м. д.) к ароматической хорошо согласуется с предложенной структурой.

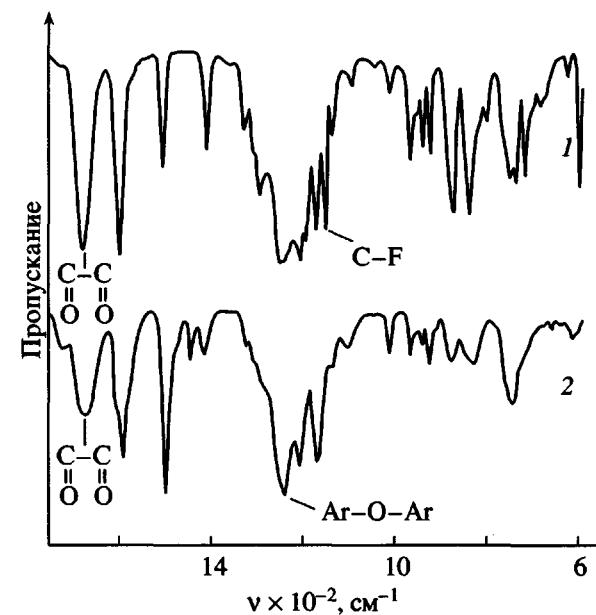
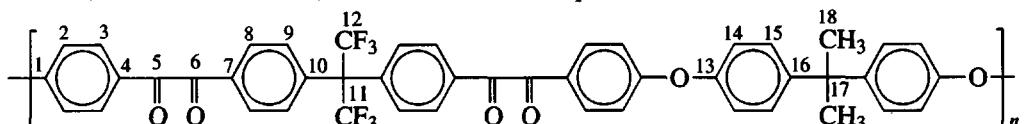


Рис. 4. ИК-фурье спектры мономера II (1) и полимера IVB (2).

В углеродных спектрах соединения IV в области ~200 м. д. присутствуют сигналы, относящиеся к карбонилу, а в алифатической части каждого полимера обнаруживаются сигналы в области ~62 м. д., характерные для четвертичных атомов углерода, связанных с двумя группами  $\text{CF}_3$ . В спектре полимера IVA (табл. 3) преобладающее большинство сигналов обнаружено в пределах 117–160 м. д., отвечающих ароматическим атомам углерода, и интерпретация их затруднена; од-

Таблица 3. Химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимера IVA



Углерод	Хим. сдвиги ЯМР $^{13}\text{C}$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ )		Углерод	Хим. сдвиги ЯМР $^{13}\text{C}$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ )	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
C1	160.29	158.77	C10	136.44	136.08
C2	118.05	118.91	C11	62.38	59.47
C3	128.00	128.91	C12	127.21	127.52
C4	130.48	130.14	C13	152.89	153.40
C5	192.72	194.30	C14	117.85	118.83
C6	193.60	194.30	C15	128.55	128.49
C7	134.93	134.61	C16	140.00	138.98
C8	130.98	130.34	C17	42.55	41.70
C9	131.26	130.90	C18	30.95	32.98

Таблица 4. Некоторые характеристики полимеров IV

Полимер	$\eta_{\text{пр}} \text{ (м-крезол, } 25^\circ\text{C, 0.5%), dl/g}$	$T_{\text{размягч}} \text{, } ^\circ\text{C}$	$T_{10\%} \text{, } ^\circ\text{C}$ (TGA)		Свойства пленок при растяжении		Дизэлектрическая проницаемость $\epsilon'$ при относительной влажности	
			воздух	аргон	$\sigma, \text{ МПа}$	$\epsilon, \%$	0%	50%
IVA	0.84	182	485	534	75.0	21.0	2.9	3.05
IVB	0.77	190	535	553	79.0	20.0	2.68	2.78
IVB	0.64	210	521	550	79.5	7.0	2.98	3.20
IVГ	0.72	216	536	556	81.0	6.0	2.95	3.15

нако легко идентифицируются атомы углерода двух неэквивалентных карбонилов, находящиеся при 193.60 и 192.72 м. д., и два сигнала в алифатической части при 42.52 или 30.95 м. д., характерные для четвертичных атомов углерода и групп  $\text{CH}_3$  соответственно. Найденные хим.сдвиги  $^{13}\text{C}$  для всех полимеров хорошо согласуются с вычисленными значениями в пределах ошибки  $\pm 2$  м. д. (табл. 3). Спектры ИК-фурье, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^{19}\text{F}$  полимеров IV не обнаруживают сигналов, соответствующих концевым группам  $\text{OH}$  и  $\text{F}$ , что свидетельствует о высоких степенях полимеризации АПЭК. В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  полимеров IV обнаруживается только один сигнал при  $\delta \sim -64.5$  м. д., характерный для  $\text{CF}_3$ , при этом отсутствует пик при  $-101.14$  м. д., относящийся к  $\text{F-Ar}$ .

Термические свойства полимеров IV были охарактеризованы методами ДСК, ТМА и ТГА (табл. 4). Как видно, значения  $T_c$  варьируются в пределах 182–216°C и зависят от природы центральных групп используемых бисфенолов. Гибким центральным группам соответствуют низкие значения  $T_c$ , в то время как жесткие или объемные группы увеличивают  $T_c$ . Типичные кривые ТГА для полимера IVB показаны на рис. 5. Другие полимеры этого ряда имеют близкие характеристики. В зависимости от структуры повторяющегося звена температуры 10%-ной потери массы полимера IV варьируются в пределах 482–536 и 534–556°C на воздухе и в аргоне соответственно. Как видно из табл. 4, термоокислительная стабильность полимеров зависит от бисфенольного фрагмента. Полимер, содержащий флуореновый фрагмент, обнаруживает большую термоокислительную стабильность, чем содержащий изопропиленовый. Было также найдено, что замена изопропиленовой группы IVA на гексафтормизопропиленовую IVB приводит к повышению термоокислительной стабильности АПЭК.

Механические свойства пленок IV приведены в табл. 4. Прочность и относительное удлинение при разрыве этих пленок варьируются в пределах 75–81 МПа и 21–6% соответственно, что типично для большинства инженерных термопластов. АПЭК IVA и IVB демонстрируют хорошую эластичность ( $\epsilon = 20\%$ ). Напротив, полимеры IVB, IVГ, содержащие объемистые и жесткие фенолфталеиновые и флуореновые фрагменты, обладают более высокой прочностью на разрыв, но при этом довольно хрупки ( $\epsilon = 6–7\%$ ).

Общеизвестно [10], что введение атома фтора в полимерную цепь сильно уменьшает дизэлектрическую постоянную  $\epsilon'$ , благодаря увеличению свободного объема, уменьшению общей электронной поляризуемости и влагопоглощения полиме-

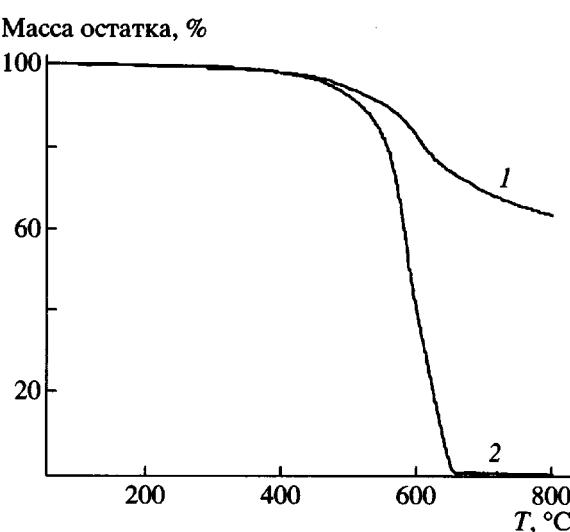


Рис. 5. Кривые ТГА полимера IVB в аргоне (1) и на воздухе (2).



азеотропной смеси толуола с водой, после чего температуру поднимали до 180°C и поддерживали ее в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и высаждали в 100 мл метанола, содержащего несколько миллилитров соляной кислоты. Осадок отфильтровывали и промывали несколько раз горячей водой для удаления неорганических примесей, после чего сушили в вакууме при 120°C в течение 24 ч. Аналогично синтезировали все АПЭК, характеристики которых приведены в табл. 4.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rose J.B. // Polymer. 1974. V. 15. № 7. P. 456.
2. Hergenrother F.M. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 117. P. 67.
3. Рusanov A.L., Саркисян Г.Б. Кештов М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 27.
4. Cassidy P.E., Aminabhavi T.M., Farley J.M. // J. Macromol. Sci. C. 1989. V. 29. № 2. P. 365.
5. Tullus G.L., Cassidy P.E., Clair A.K. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 23. P. 6059.
6. Mercer F.W., Fone M.M., Mckenzie M.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 3. P. 521.
7. Tullus G.L., Cassidy P.E., Clair A.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 11. P. 1675.
8. Jonson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
9. Tullus G.L., Cassidy P.E. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 23. P. 6059.
10. Рusanов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
11. Havelka-Rivard P.A., Nagai K., Freeman B.D., Sheares V.V. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6418.
12. Stern S.A. // J. Membr. Sci. 1994. V. 94. № 1. P. 1.
13. Coleman M.R., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 1990. V. 50. № 2. P. 285.
14. Banerjee S., Maier G., Burger M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4279.
15. Рusanov А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Микитаев А.К., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39. № 9. С. 1539.
16. Carter K.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6462.
17. Strukelj M., Hedrick J.C. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 25. P. 7511.
18. Wangch Ch.Sh., Yang R.W., Hsu K.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 4. P. 645.
19. Lau A.N., Vo P.L., Fone M.M., Puff D.W., Merlin G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 9. P. 1507.
20. Sastri S.B., Keller T.M., Jones K.M., Armistead J.P. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 23. P. 6171.
21. Hergenrother P.M., Smith J.G. // Polymer. 1994. V. 35. № 20. P. 4857.
22. Lozano A.E., Juneno M.L., Abajo J., Campa J.G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 24. P. 7164.
23. Carter K.R. // Polym. Mat. Sci. Eng. 1993. V. 69. № 3. P. 433.
24. Carter K.R., Hedrick J.L., Jonson H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 12. P. 4340.
25. Hedrick J.L., Twieg R., Matray T., Carter K.R. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4833.
26. Рusanov А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Кештова С.В., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Хохлов А.Р., Благодатских И.В., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 404.

### New Poly(ether- $\alpha$ -diketones) Based on 2,2-bis[4-(4-Fluorophenylglyoxalyl)phenyl]hexafluoropropane

M. L. Keshtov\*, A. L. Rusanov\*, S. V. Keshtova\*\*, A. N. Shchegolikhin\*\*\*, and P. V. Petrovskii\*

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

\*\*Faculty 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 poly(ether- $\alpha$ -ketones) based on a new difluoroaromatic compound, 2,2-bis[4-(4-fluorophenylglyoxalyl)phenyl]hexafluoropropane were prepared. These polymers show solubility in DMF, DMAA, N-methylpyrrolidone, THF, and chloroform. Their  $T_g$  values vary from 182 to 216°C, and temperatures corresponding to the 10% weight loss fall in the 485–536 and 534–556°C ranges in air and argon, respectively.