

УДК 541.64:547.567.3

НОВЫЕ ФЕНИЛИРОВАННЫЕ  
ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ НА ОСНОВЕ  
ИЗОМЕРНЫХ ДИАНГИДРИДОВ 4,4'-бис-[ТЕТРАФЕНИЛ-(4,5-  
ДИКАРБОКСИНАФТ-1-ИЛ)ФЕНИЛ]БЕНЗОФЕНОНА<sup>1</sup>

© 2001 г. М. Л. Кештов\*, А. Л. Русанов\*, А. А. Аскадский\*,  
В. В. Киреев\*\*, А. А. Кириллов\*\*, С. В. Кештова\*\*\*, F. W. Harris\*\*\*\*

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

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

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

\*\*\*\*University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA

Поступила в редакцию 01.03.2000 г.  
Принята в печать 28.09. 2000 г.

Взаимодействием 4,4'-бис-[ (2,4,5 трифенилцикlopентадиен-1-он-3-ил)]бензофенона с двукратным мольным количеством 4-(фенилэтинил)нафтальевого ангидрида по реакции Дильса-Альдера синтезированы изомерные диангидриды 4,4'-бис-[тетрафенил-(4,5-дикарбоксинаяфт-1-ил)фенил]бензофенона. На их основе получена серия новых фенилированных полинафтилимидов, растворимых в органических растворителях. Исследованы термические, механические, электрические и оптические свойства этих полимеров.

Полинафтилимиды (ПНИ) – класс термостойких полимеров, обладающих превосходными термо-, тепло-, хемостойкостью, уникальными механическими и электрофизическими свойствами, способностью выдерживать длительные и большие механические нагрузки при повышенных температурах. Они обладают более высокими температурами стеклования по сравнению с аналогичными полимерами на основе бис-(фталевых ангидридов) [1–5]. Однако применение ПНИ ограничивается плохой растворимостью в большинстве органических растворителях и низкой способностью к переработке в изделия. Более того, ПНИ обычно синтезируют одностадийной полициклоценденса-

цией, что не позволяет получать растворимые полиамидокислотные преполимеры. В связи с этим наши усилия были направлены на улучшение растворимости и перерабатываемости ПНИ с сохранением высоких значений  $T_c$  через синтез новых бис-(нафтальевых ангидридов) (БНА), включающих “шарнирные” группы и объемистые заместители. Полностью ароматический характер целевых ПНИ гарантирует высокую термостабильность, в то время как введение “шарнирных” групп обеспечивает конформационную подвижность. Реализовать эти предпосылки мы попытались использованием для синтеза ПНИ нового БНА III, полученного в соответствии со схемой. Эта схема включает взаимодействие 4,4'-бис-(2,3,5-трифенилцикlopентадиен-1-он-4-ил)бензофенона (II), синтезированного на основе 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)бензофенона (I), с двукратным мольным количеством 1,3-дифенилацетона и последующее превращение соединения II в БНА.

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (для независимых государств бывшего Советского Союза) (грант RC2-2203).

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

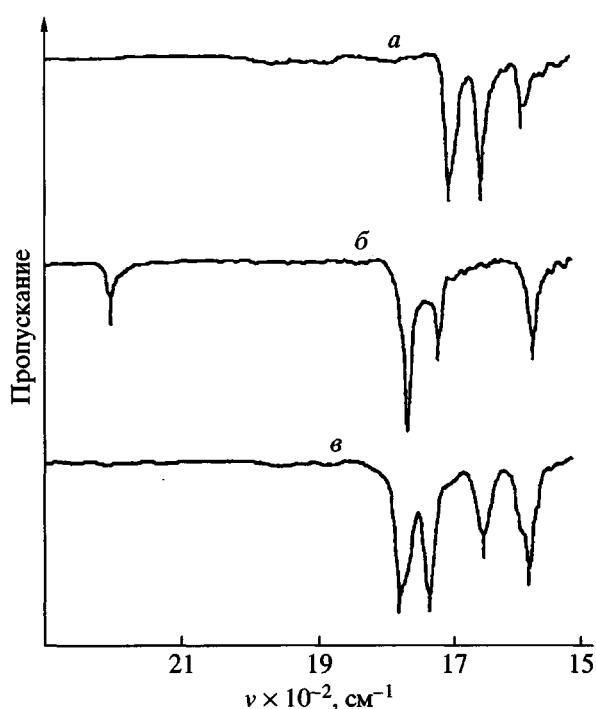
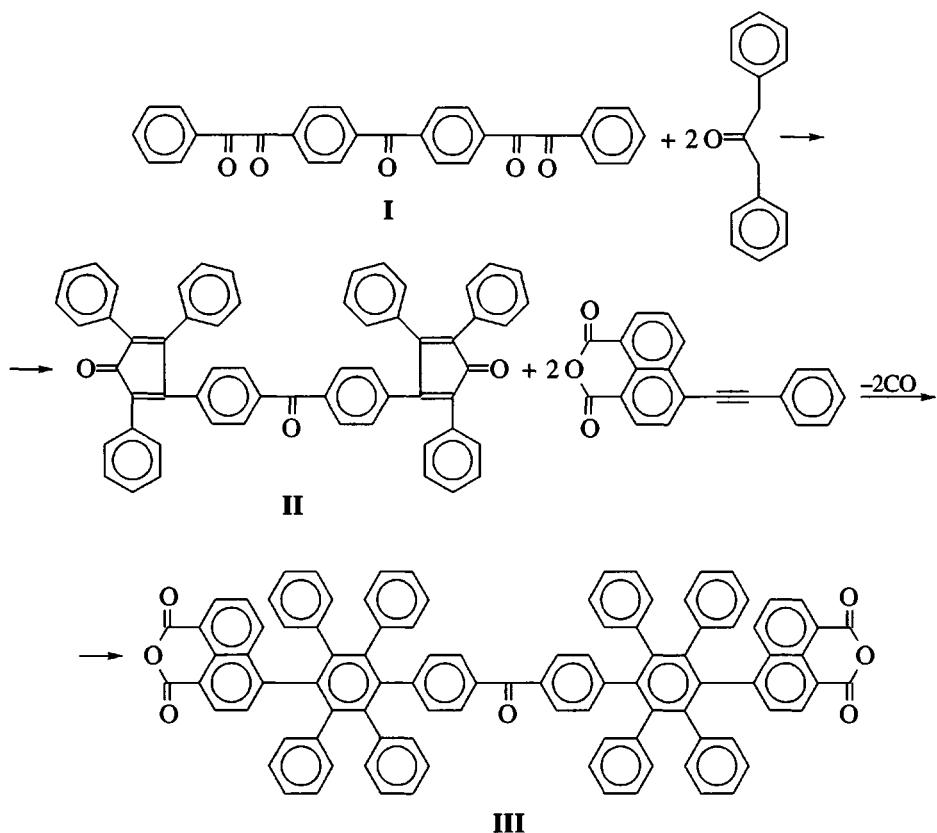
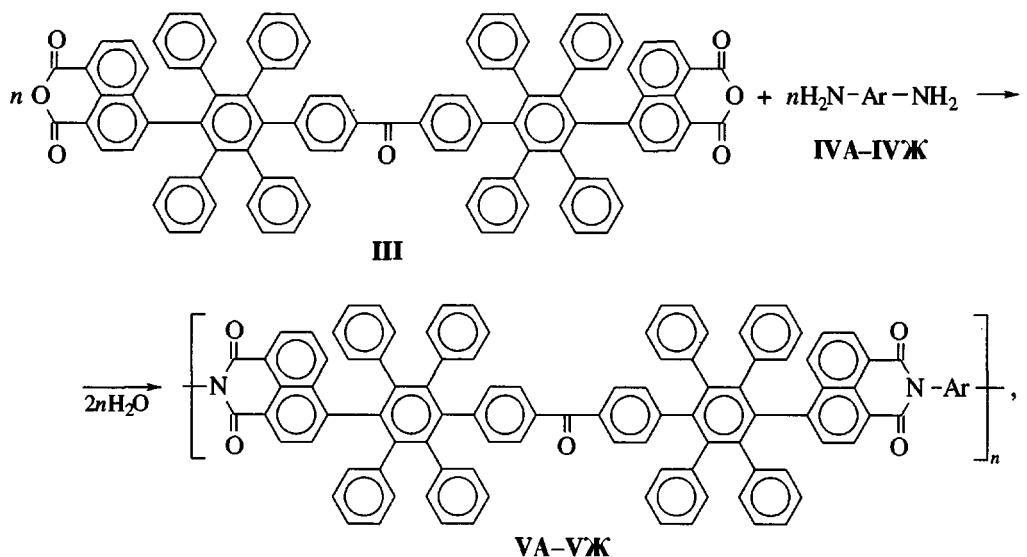
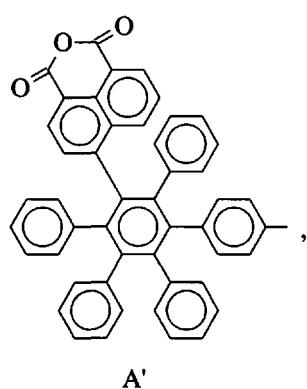


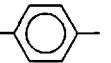
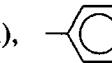
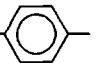
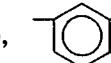
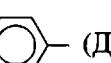
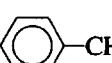
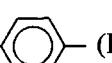
Рис. 1. ИК-фурье спектры соединения II (а), 4-(фенилэтинил)нафталевого ангидрида (б) и соединения III (в).

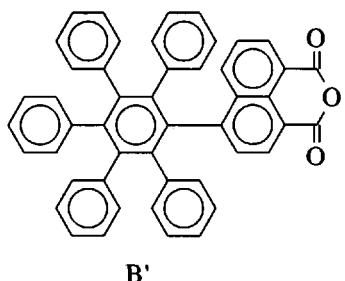
При взаимодействии соединения II [6] с двукратным мольным количеством 4-(фенилэтинил)нафталевого ангидрида по реакции Дильса–Альдера в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле с 90%-ным выходом был получен новый БНА III, представляющий собой аморфное вещество бледно-желтого цвета, хорошо растворимое в обычных органических растворителях. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью КР-спектроскопии по исчезновению полосы 1709 см<sup>-1</sup>, относящейся к карбонилу цикlopентадиеноного фрагмента (рис. 1). Строение соединения III подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C и ИК-фурье спектроскопии. В ИК-спектрах соединения III наблюдается интенсивное поглощение при 1658 см<sup>-1</sup>, соответствующее валентным колебаниям группы CO бензофенонового фрагмента, и интенсивные полосы 1738 и 1780 см<sup>-1</sup>, относящиеся к карбонильным группам ангидрида (рис. 1).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединения III наблюдаются широкие сигналы между 6.5–8.5 м.д. (шиирения могут быть результатом присутствия различных изомеров БНА). Более убедительные спектраль-

ные доказательства последнего были получены с помощью метода ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Характерной особенностью спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения III является наличие слабопольного сигнала в области 160.33 и 160.53 м.д., отвечающего двум неэквивалентным атомам С ангидридиновой группы. В области  $\delta \sim 200$  м.д. наблюдаются три сигнала при 196.19, 196.14 и 196.09 м.д., относящиеся к атому углерода CO группы бензофенонового фрагмента с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 : 1. Вероятно, полученный продукт представляет собой смесь трех изомеров с соотношением 1 : 2 : 1 – A'-CO-A', A'-CO-B', B'-CO-B', где A' и B' фрагменты формул



где  $\text{Ar} =$   (A),  (B),  (B),  (Г),  
 (Д),  (Е),  (Ж).



Следует, однако отметить, что эти изомеры нельзя точно различить, используя только данные ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Разделение полученных изомеров соединения III мы не предпринимали, так как они обладают сравнимой растворимостью в органических растворителях и мы использовали в дальнейшем смесь изомеров для получения фенилированных полинафтилимидов (ПНИ). Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ были оценены конформационные характеристики III. Теоретические расчеты показывают, что торсионные углы между центральным фенильным кольцом и боковыми фенильными группами составляют в среднем  $60^\circ$ , что свидетельствует о полной некoplanарности соединения III.

Синтез фенилированных ПНИ осуществляли методом высокотемпературной полициклоконденсации взаимодействием соединения III с эквимолярными количествами различных ароматических диаминов IVА – IVЖ, согласно

**Таблица 1.** Термические характеристики полимеров VA–VЖ

Полимер	$T_c$ , °C	$T_{разл} - T_c$		$T_{10\%}$ , °C (ТГА)	
		воздух	аргон	воздух	аргон
А	375	238	305	615	680
Б	400	190	265	590	660
В	390	225	240	615	630
Г	385	220	275	605	660
Д	370	220	300	590	670
Е	340	240	305	580	645
Ж	380	215	245	595	625

Все реакции протекали в гомогенных условиях, что позволило получить полимеры с приведенной вязкостью 0.52–0.78 дL/g; выход всех фенилированных ПНИ близок к количественному.

Строение фенилированных ПНИ было подтверждено методами спектроскопии ИК-фурье, КР, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Карбонильные пики в ИК-спектрах фенилированных ПНИ проявляются в области 1713 и 1673 см $^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимеров VA–VЖ присутствуют два сигнала при ~164.0 и ~164.2 м.д., относящиеся к двум неэквивалентным углеродам карбонила нафтилимиды и триплет в области ~200 м.д., относящийся к карбонилу бензофенового фрагмента трех изомеров, о которых упоминалось выше.

Рентгеновские дифрактограммы показывают, что фенилированные ПНИ полностью аморфны; это, вероятно, обуславливает их улучшенную растворимость: все полимеры растворяются в аprotонных растворителях (*N*-метилпирролидоне, ДМФА, DMAA, ДМСО), а также в *m*-крезоле и ТГФ; при нагревании они растворимы даже в хлороформе и в толуоле.

Растворимость полимеров зависит от структур ароматических диаминов. Полимеры VГ–VЖ, содержащие эфирные, метиленовые, гексафторметильные группы быстро растворяются в органических растворителях и обнаруживают лучшую растворимость по сравнению с более жесткоцепными фенилированными ПНИ VA–VB. Полимер VB не растворим в хлороформе и толуоле, вероятно, по причине жесткости и полярности бензимидазольных групп, вызывающих сильное увеличение межмолекулярного диполь–дипольного взаимодействия. И, наконец, растворимость фенилированных ПНИ VA–VЖ сильно улучшена по сравнению с ПНИ на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты [7–10]. Очевидно, значи-

тельное улучшение растворимости объясняется присутствием различных изомерных структур и большого количества фенильных заместителей.

Полимеры VA–VЖ имеют температуры стеклования в пределах 340–398°C, их значения уменьшаются в ряду VБ–VВ–VГ–VЖ–VA–VД–VE. Как и ожидалось, более высокая температура стеклования наблюдается для жесткого фенилированного ПНИ VБ, содержащего *n*-бифениленовый фрагмент. Высокое значение температуры стеклования для полимера VВ, вероятно, обусловлено полярностью и жесткостью бензимидазольного фрагмента. Вопреки ожидаемому, полимер VA, содержащий *n*-фениленовый фрагмент, обнаруживает низкое значение  $T_c$  по сравнению с полимером VБ; видимо, это связано с большим процентным содержанием боковых фенильных колец (на одну фенильную группу основной цепи) в элементарном звене. Приведенные результаты показывают, что полимеры VA–VЖ имеют более высокие значения температуры стеклования по сравнению с описанными ранее нефенилированными ПНИ [11, 12].

Фенилированные ПНИ обнаруживают превосходную термостабильность (табл. 1). По данным динамического ТГА температуры 10%-ной потери массы фенилированных ПНИ на воздухе и в аргоне лежат в пределах 583–614 и 626–680°C соответственно. Широкие интервалы между температурой разложения и стеклования ( $T_{разл} - T_c$ ) фенилированных ПНИ определяет принципиальную возможность переработки их методом прессования.

В табл. 2 приведены механические свойства пленок фенилированных ПНИ; как видно, предел прочности при растяжении этих пленок лежит в пределах 66.1–83.0 МПа, модуль упругости – в области 1.55–2.55 ГПа, а относительное удлинение при разрыве – в интервале 3–9 %. Следует заметить, что по прочностным характеристикам пленки сравнимы с ранее описанными ПНИ [13].

Диэлектрические константы  $\epsilon'$  фенилированных ПНИ измерены при относительной влажности, равной 0 и 50%, при частоте электрического поля 1 кГц (табл. 2). Как видно, значения  $\epsilon'$  полимеров VA–VЖ варьируются от 2.80 до 3.00 при относительной влажности, равной нулю. Эти значения довольно близки к расчетным (табл. 2). Сравнительно низкие значения  $\epsilon'$  для фенилированных ПНИ по сравнению с обычными ПИ (3.1–3.5) [14] обусловлено большим свободным объемом фенилированных ПНИ. При влажности 50% диэлектрические константы последних выше, чем при нулевой влажности (на ~14%), и находятся в пределах 2.91–3.30; видимо, это связано с влагопоглощением полимеров VA–VЖ. Полимииды VГ и VЖ,

Таблица 2. Механические и электрические характеристики полимеров VA–VЖ

Полимер	Свойства пленок при растяжении, 25°C			Диэлектрические постоянные пленок, $\epsilon'$		
	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	E, ГПа	рассчитанные	при влажности	
					0%	50%
А	79.5	6.0	2.55	2.87	2.95	3.17
Б	83.0	3.0	1.80	2.86	2.89	3.19
В	66.1	6.0	2.17	2.97	3.0	3.25
Г	82.0	9.0	1.55	2.81	2.85	2.91
Д	69.0	4.0	1.76	2.88	3.00	3.28
Е	70.0	8.0	1.60	2.86	2.91	3.30
Ж	65.0	4.5	1.70	2.82	2.80	2.95

содержащие трифторметильные и гексафторизопропилиденовые группы при нулевой влажности, имеют низкие значения  $\epsilon' = 2.85$  и  $2.80$  соответственно; при 50%-ной влажности они лишь незначительно увеличиваются. Как видно, введение фтора в фенилированные ПНИ эффективно стабилизирует значение  $\epsilon'$ . Следует заметить, что стабильность диэлектрической проницаемости – одно из наиболее важных качеств, которыми должны обладать межслойные диэлектрики, используемые в микроэлектронике.

Фотоабсорбционные и флуоресцентные характеристики фенилированных ПНИ были получены из соответствующих полимерных пленок при одинаковых экспериментальных условиях. Полимеры этой серии интенсивно флуоресцируют в растворе (синий) и в пленках (желтый). В табл. 3 приведены фотоабсорбционные и флуоресцентные свойства полимеров VA–VЖ. Их максимумы УФ-поглощения  $\lambda_{\text{макс}}^{\alpha}$  находятся в пределах 399–431 нм (пленки). Все фенилированные ПНИ проявляют схожие флуоресцентные профили с максимумами  $\lambda_{\text{макс}}^{\Phi}$  в пределах 510–580 нм, обнаруживая при этом желтую эмиссию при длине возбуждения 400 нм. Относительные квантовые выходы последних варьируются от 1 до 7.3 (квантовый выход VB принят за единицу). Полимеры VД и VE флуоресцируют в 7.3 раза сильнее, чем VB; видимо, важную роль во флуоресценции играет регулярность полимерной цепи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам*

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрометре “Bruker-AMX 400” с рабочей частотой 400.13 и 100.61 МГц соответственно в  $\text{CDCl}_3$  с ис-

пользованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Контроль чистоты индивидуальных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol-UV-245 в бензole, проявление – в УФ-свете. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью спектрофотометра “Perkin-Elmer” (модель 1720X). ДСК и ТГА осуществляли на приборах DSK-7 и TGA-7 соответственно при скорости нагревания 20 град/мин. Диэлектрические константы полимерных пленок определяли с помощью цифрового измерителя CRL модели E7-8 при частоте электрического поля 1 кГц, влажности 0 и 50%.

### Синтез диангидрида 4,4'-бис-[тетрафенил-(4,5-дикарбоксинафт-1-ил)фенил]бензофенона (III)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и вводом для аргона, загружали 0.79 г (1 моль) соединения II, 0.5966 г (2 ммоля) 4-(фенилэтинил)нафталевого ангидрида и 16 мл 1,2,4-трихлорбензола. Реакционную смесь кипятили 10 ч, далее охлаждали и выливали в 10-кратный избыток метанола. Образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили, кристалли-

Таблица 3. Фотоабсорбционные и флуоресцентные характеристики фенилированных ПНИ VA–VЖ

Полимер	$\lambda_{\text{макс}}^{\alpha}$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\Phi}$ , нм	Относительный квантовый выход
А	408	550	6.1
Б	400	540	3.8
В*	431	580	1.0
Г	410	530	5.6
Д	415	510, 548	7.3
Е	421	510, 550	7.3
Ж	399	510	4.1

\* Квантовый выход полимера VB принят за 1.0.

зовали из изопропилового спирта. Выход соединения III 91%, вещество не плавится.

Найдено, %: C, 87.37; H, 4.60.

Для  $C_{97}H_{58}O_7$

вычислено, %: C, 87.27; H, 4.37.

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1738, 1780 (C=O нафталевого ангидрида); 1658 (C=O бензофеноновой группы), 1592 (C=O ароматического кольца).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.50–6.60 (м, 8 H); 6.60–6.70 (м, 4 H); 6.70–6.80 (м, 4 H); 6.80–6.98 (м, 28 H); 7.03–7.14 (м, 4 H); 7.40–7.48 (м, 2 H); 7.60–7.66 (м, 2 H); 8.22 (д, 2 H,  $J = 8.1 \text{ Гц}$ ); 8.32 (д, 2 H,  $J = 8.1 \text{ Гц}$ ); 8.42 (д, 2 H,  $J = 8.1 \text{ Гц}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 116.59, 118.27, 125.56, 125.67, 125.94, 126.05, 126.26, 126.78, 127.78, 128.09, 128.34, 128.44, 128.53, 129.35, 129.76, 129.87, 130.49, 130.67, 130.68, 130.97, 131.58, 131.82, 132.26, 134.37, 134.38, 134.59, 135.58, 136.36, 138.87, 138.94, 139.01, 139.16, 139.45, 139.68, 140.24, 140.48, 140.71, 140.81, 140.95, 141.09, 141.62, 144.22, 144.51, 147.47, 147.54 (Ar), 160.33 (-CO-БНА), 160.53 (-CO-БНА), 196.09, 196.14, 196.19 (-CO-бензофенон).

#### Синтез полинафтилимидов VA -VЖ

Смесь эквимольного количества диангидрида III (0.6678 г, 0.5 ммоля) и диамина VA (0.0541 г, 0.5 ммоля) и 1 г *n*-хлорфенола в присутствии 0.09 г бензойной кислоты и 0.09 г бензимидазола нагревали в токе аргона до 80°C при перемешивании в течение 2 ч. Затем температуру реакционной смеси поднимали до 140°C и перемешивали 5 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 2 мл хлороформа и медленно выливали в 100 мл метанола. Полимер

отфильтровывали, промывали несколько раз метанолом и сушили при 150°C в вакууме два дня.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Русанов А.Л., Леонтьева С.Н., Иремашвили Ц.Г. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 151.
- Sroog C.E. // J. Polym. Sci., Macromol. Revs. 1976. V. 11. № 1. P. 161.
- Адррова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. С. 211.
- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 328.
- Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. Новое в области термостойких полиимидов. Душанбе: До-ниш, 1986. С. 102.
- 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. Т. 47. № 2. С. 325.
- Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Миронов Г.С., Москвичев Ю.А., Колобов Г.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1586.
- Гайк У., Ковальски Б., Едлински З. // Изв. КазССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 19.
- Jedlinski Z.J., Gaik U., Kowalski B. // Macromol. Chem. 1982. V. 183. № 8. P. 1615.
- Кравченко Т.В., Двалишвили Т.И., Романова Т.А., Ткачев Г.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 852.
- Русанов А.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 838.
- Lougran G.A., Arnold F.E. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1977. V. 18. № 1. P. 831.
- Ghassemi H., Hay A.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 21. P. 5824.
- Mercer F.W. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 188.

## New Phenylated Poly(naphthylimides) Based on Isomeric Dianhydrides of 4,4'-bis[Tetraphenyl-(4,5-dicarboxynaphth-1-yl)phenyl]benzophenone

M. L. Keshtov\*, A. L. Rusanov\*, A. A. Askadskii\*, V. V. Kireev\*\*,  
A. A. Kirillov\*\*, S. V. Keshtova\*\*\*, and F. W. Harris\*\*\*\*

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

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

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

\*\*\*\*University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA

**Abstract**—Interaction of 4,4'-bis[(2,4,5-triphenylcyclopentadien-1-one-3-yl)]benzophenone with a twofold molar amount of 4-(phenylethynyl)naphthalic anhydride according to the Diels–Alder reaction yielded isomeric dianhydrides of 4,4'-bis[tetraphenyl-(4,5-dicarboxynaphth-1-yl)phenyl]benzophenone, which were used to prepare a series of new phenylated poly(naphthylimides) soluble in organic solvents. The thermal, mechanical, electrical, and optical properties of the resulting polymers were studied.