

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 4, с. 581–587

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ

© 2001 г. А. Л. Русанов*, М. Л. Кештов*, А. Р. Хохлов*,
С. В. Кештова**, А. С. Перегудов*

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

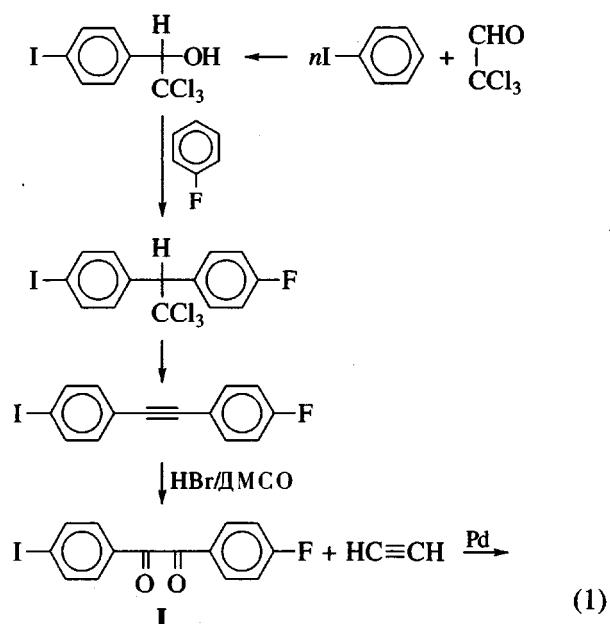
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 01.03.2000 г.
Принята в печать 11.07.2000 г.

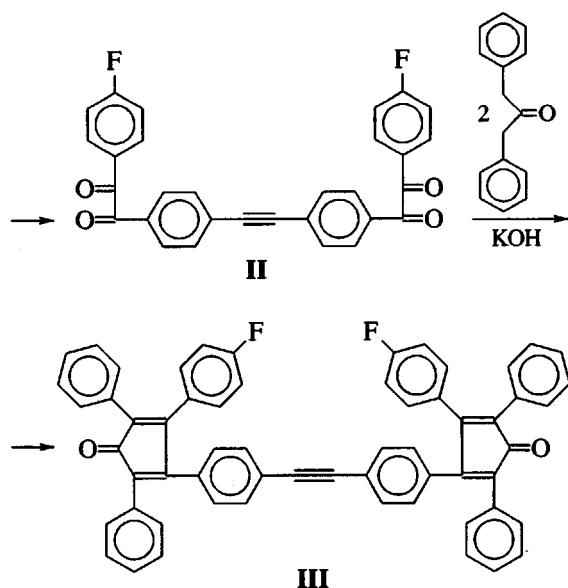
Синтезирован новый бис-цикlopентадиенон, содержащий фтор в фенильных заместителях – 4,4'-бис-[2,5-дифенил-3-(n-фторфенил)цикlopентадиен-1-он-4-ил]толан. Взаимодействием этого соединения с различными диэтинилариленами в условиях реакции Дильса–Альдера получены новые фторсодержащие фенилзамещенные полифенилены, сочетающие растворимость в органических растворителях с высокими термическими характеристиками и низкими диэлектрическими постоянными.

Фенилзамещенные полифенилены (**ФЗПФ**) представляют значительный интерес в силу их низкой диэлектрической проницаемости, обусловленной отсутствием полярных связей, большого свободного объема и гидрофобности [1]. Особый интерес привлекают фторсодержащие **ФЗПФ**, поскольку введение фтора в полимеры вызывает существенное понижение их диэлектрических постоянных [1]. Ранее нами были описаны **ФЗПФ**, содержащие гексафтормизопропилиденовые группы [2, 3]; в продолжение этих исследований были предприняты попытки введения фтора в фенильные заместители **ФЗПФ**. С этой целью был осуществлен синтез 4,4'-бис-[2,5-дифенил-3-(n-фторфенил)цикlopентадиен-1-он-4-ил]толан, включающий синтез 4-фтор-4'-иодбензила (**I**), последующее взаимодействие его с ацетиленом и обработку полученного таким образом 4,4'-бис-(4-фторфенилгли-

оксалил)толана (**II**) двукратным мольным количеством 1,3-дифенилацетона



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



Промежуточные соединения – *n*-йодфенилтрихлорметилкарбинол, 1,1,1-трихлор-2-(*n*-йодфенил)-2-(*n*-фторфенил)этан, 1,1,1-трихлор-2-хлор-2-(*n*-йодфенил)-2-(*n*-фторфенил)этан, 4-фтор-, 4'-йодтолан были получены согласно методикам [4, 5]. Соединение II синтезировали конденсацией ацетилена с соединением I, уже содержащем α -дикетонную группу. Было установлено, что образование соединения II лучше проходит в безводном диэтиламине в присутствии комплексного палладиевого катализатора в токе ацетилена (1.5 л/ч) при 18–20°C. На кривой ДСК соединения II наблюдался острый пик эндотермы плавления с макси-

мумом при 262°C и широкий экзотермический переход, начинающийся с 395°C и достигающий максимума при 423°C (рис. 1). ТГА показывает резкое падение потери массы между 330 и 420°C; при 420°C разложение материала замедляется. Эта температура приблизительно соответствует максимуму экзотермы полимеризации (ДСК, рис. 1). Основная потеря массы наблюдается во время термической полимеризации.

Соединение II представляет несомненный интерес для получения ряда азотсодержащих гетероциклов, а также полиарилэфирикетонов и полифенилхиноксалинов, обладающих повышенной термостойкостью и механической прочностью, вследствие возможности термической сшивки по тройным связям. В дальнейшем конденсацией соединения II с двумя молями дифенилацетона в присутствии KOH был получен целевой продукт – III. В его протонном спектре присутствуют мультиплеты при δ = 6.92–7.35 м.д. для всех ароматических протонов. Более информативными являются спектры ЯМР ^{13}C , в которых проявляются характерные сигналы при δ = 199.77 м.д., относящиеся к группе C=O цикlopентадиенового фрагмента, дублет в области 163.9–161.4 м.д., характерный для углерода, непосредственно связанного с атомом фтора с константой расщепления J = 257.1 Гц; при 90.48 м.д. проявляется синглет, относящийся к симметричной тройной связи. Присутствие всех этих основных фрагментов и функциональных групп подтверждают также ИК-фурье спектры. В частности, в спектре присутствуют полосы валентных колебаний связей C≡C, C=O и C–F при 2210, 1709 и 1186 cm^{-1} соответственно (табл. 1 и 2). На термограмме ДСК соединения III отсутствует эндотерма плавления, но зато наблюдается большой экзотермический переход с максимумом при 300°C (что типично для вторичных этинильных групп). При повторном нагревании этого образца до 450°C экзотермический пик исчезает, что указывает на полимеризацию и образование продукта, не растворяющегося в органических растворителях.

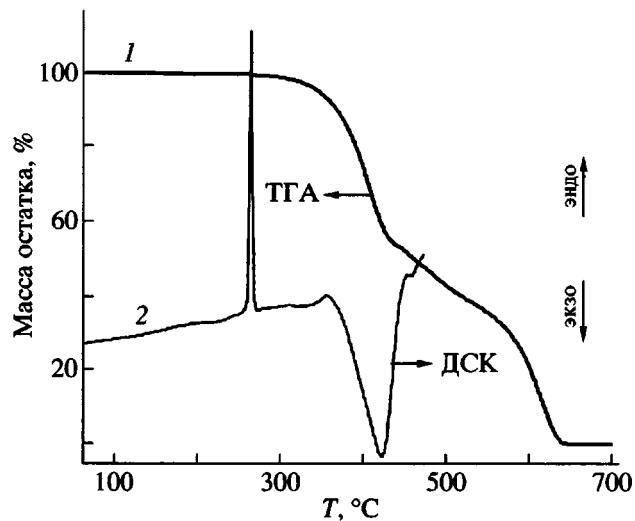
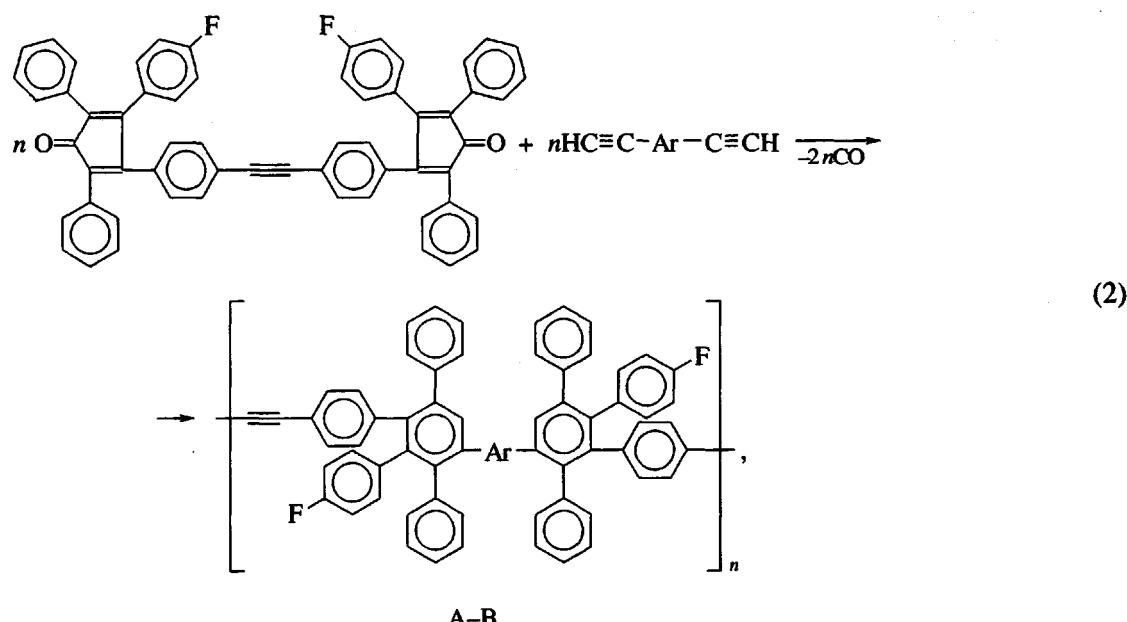


Рис. 1. Термограммы ТГА (1) и ДСК (2) 4,4'-бис-(4-фторфенилглиоксалит)толана.

Фторзамещенные ФЗПФ синтезировали взаимодействием продукта III с диэтиниларилами в условиях реакции Дильса–Альдера [6] в соответствии со схемой



где $\text{Ar} = \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ (A), $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ (Б), $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ (В) и $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ (Г).

Фторзамещенные ФЗПФ получали в 1,2,4-трихлорбензоле при 150°C в течение 40 ч. По ходу реакции бурно выделялась окись углерода и менялся цвет реакционной массы от красного (характерного для цикlopентадиенона) до желтого, что свидетельствовало об окончании реакции. Все реакции протекали гомогенно с выходами, близкими к количественным; вязкостные характеристики ФЗПФ лежат в интервале 0.41–0.92 дL/g (табл. 3). Строение ФЗПФ подтверждено данными спектроскопии ИК-фурье, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{19}F . В ИК-спектрах полимеров отсутствуют группы CO ($\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$) и $\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\sim 3210 \text{ cm}^{-1}$), характер-

ные для цикlopентадиенонового и этинильного фрагментов соответственно; сохраняются связи при 2210 – 2215 cm^{-1} , относящиеся к вторичным этинильным группам. В спектрах ЯМР ^{13}C также отсутствуют сигналы в области 200 и 79 м.д., свойственные цикlopентадиеноновой и терминалной ацетиленовой группам; увеличивается сложность ароматического региона в результате образования новых фенильных колец. Во всех спектрах сохраняются сигналы при ~ 90 м.д., характерные для вторичных этинильных групп. В спектрах ЯМР ^{19}F полимеров А–В присутствуют сигналы

Таблица 1. Физико-химические характеристики соединений I–III

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Брутто-формула	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)			
				C	H	F	I
I	168–170	93	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_1\text{I}_1\text{O}_2$	$\frac{47.39}{47.48}$	$\frac{2.38}{2.28}$	$\frac{5.00}{5.37}$	$\frac{35.29}{35.83}$
II	261–262	78	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_4$	$\frac{4.94}{75.31}$	$\frac{3.61}{3.37}$	$\frac{7.70}{7.91}$	–
III	–	63	$\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{O}_2$	$\frac{86.88}{87.14}$	$\frac{4.45}{4.39}$	$\frac{4.46}{4.59}$	–

Таблица 2. Спектральные характеристики соединений I–III

Соединение	Химические сдвиги δ , м.д.			ИК-фурье, см^{-1}
	ЯМР ^1H	ЯМР ^{13}C	ЯМР ^{19}F	
I		103.74(1C, C—I) 116.25, 116.47 (d, 2C)		
	7.15–7.25 (t, 2H)	129.13(1C) 130.88(2C)		1675(CO)
	7.64–7.67(d, 2H)	131.94(1C)	-100.36	1241(C—F)
	7.87–7.90(d, 2H)	132.64, 132.73		
	7.90–8.02 (m, 2H)	(d, 2C) 138.33(2C) 165.46, 168.03 (d, 1C—F) 191.86(CO) 193.02(CO) 98.69(2C, C≡C)		
		116.92, 117.62(4C) 125.99(2C)		
	7.42–7.48 (m, 4H)	130.00(2C) 131.49(4C)		2208(C≡C) 1664(CO)
	7.95–7.97 (m, 4H)	134.00, 134.21(4C) 134.87(2C)	-100.11	1179(C—F)
	8.05–8.13 (m, 8H)	135.27(4C) 163.51, 170.01(2C) 194.30(2C, CO) 196.00(2C, CO) 90.49(C≡C), 130.08 115.28, 130.28 115.49, 130.35 123.10, 131.27		
	6.92–6.94(m) 7.22–7.29(m) 7.34–7.38(m)	125.54, 131.32 125.77, 133.10 127.68, 152.98 127.75, 153.04 128.14, 161.43 128.72, 163.90 129.49, 199.73(CO) 130.06	112.01	2210(C≡C) 1709(C≡C) 1186(C—F)

Таблица 3. Растворимость полимеров А–В при комнатной температуре*

Полимер	$\eta_{\text{прик}}$ (МП, 25°C), дL/g	МП	ДМФА	ДМСО	<i>m</i> -Крезол	ТГФ	CHCl ₃
А	0.51	+	±	—	—	—	—
Б	0.62	+	+	±	±	±	±
В	0.60	+	+	±	±	±	±

* + – растворяется, ± – частично растворяется, – не растворяется.

при –112.01 м.д., соответствующие фторфенильным заместителям полимеров.

Большинство ФЗПФ частично или полностью растворяются в аprotонных диполярных растворителях N-метилпирролидоне (МП), ДМФА, ДМСО, *m*-крезоле, а также в ТГФ и хлороформе. Исключение составляет полимер А, который растворим только в МП. Хорошая растворимость в МП позволила получить на основе некоторых полимеров пленки, механические свойства которых приведены в табл. 4. Все пленки обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами. Их прочность при разрыве находится в пределах 66.1–69.5 МПа, а удлинение не превышает 5–6.1%.

Диэлектрические константы ϵ' ФЗПФ рассчитывали обычным способом

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 \pi R^2},$$

где d – толщина пленки, R – радиус напыленного электрода, C – емкость образца. Толщина полимерных образцов находилась в пределах 35–60 мк. Значения ϵ' для фторированных ФЗПФ в вакууме при частоте 1 кГц варьировали в интервале 2.74–2.76 (табл. 4). Они обнаруживают меньшие значения ϵ' , по сравнению с другими ФЗПФ [7]. Видимо, это связано с заменой водорода объемистым F, понижающим электронную поляризуемость связи C–F по сравнению с C–H, уменьшением плотности упаковки цепи, увеличением свободного объема и гидрофобности полимера. Как видно из рис. 2, ϵ' уменьшается с повышением содержания фтора в ФЗПФ. Для фторированных ФЗПФ А–В при 50%-ной влажности значения диэлектрических постоянных почти не меняются. Введение фтора в полимерную цепь сильно стабилизирует диэлектрическую постоянную благодаря высокой гидрофобности последнего, и это очень важно, поскольку даже незначительное содержание влаги сильно влияет на ϵ' .

На термограммах ДСК всех полимеров обнаружены широкие экзотермические переходы с максимумами в интервале 352–420°C. Указанные экзотермы обусловлены процессами “сшивания” макромолекул по ацетиленовым группам, включающим, в частности, образование полиеновых сеток [8] и тризамещенных бензольных циклов, выполняющих функции межузловых связей. Теоретические расчеты показывают, что вероятность преобладания полиеновых сеток более предпочтительна по сравнению с сетками, сформированными тримеризацией этинильных групп с объемистыми заместителями [9]. За ходом полимеризации мы следили по исчезновению сигнала при ~2210 см^{–1} КР-спектров ФЗПФ, относящихся к этинильным группам (при 350°C). Однако нет возможности этим способом точно установить механизм термической полимеризации. При повторном нагревании образцов до 450°C на термограммах ДСК исчезают экзотермические пики, что является дополнительным доказательством “сшивания” указанных полимеров под действием высоких температур. ФЗПФ обнаруживают высокие значения температур стеклования в пределах 315–345°C. Термообработка полимеров сопровождается увеличением их T_c на 10–25°C.

Таблица 4. Механические и электрические свойства ФЗПФ

Полимер	Свойства пленок при растяжении (25°C)		ϵ' при относительной влажности	
	σ , МПа	ϵ , %	0%	50%
А	67.0	5.0	2.75	2.76
Б	69.5	6.1	2.74	2.75
В	66.1	5.8	2.76	2.78
Г*	65.4	7.0	2.54	2.55

*Фенилзамещенный полифенилен на основе 2,2-бис-[2,3(4),5-трифенил-4(3)-*n*-фенилэтилен]цикlopентадиенон-1,1,1,3,3,3-гексафтпропана и 4,4'-диэтинилтолана.

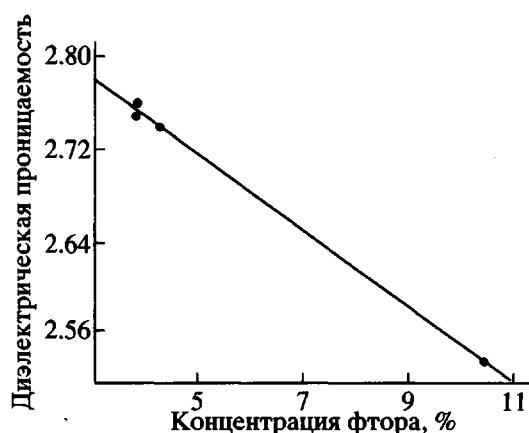


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости полимеров IIIA–IIIW от процентного содержания фтора (при влажности 0%).

Термоотверженные полимеры становятся не растворимыми в органических растворителях из-за “сшивки” по тройным связям. Термогравиметрический анализ ФЗПФ показывает их превосходную термостабильность. В зависимости от структуры повторяющегося звена температуры 10%-ной потери массы этих полимеров на воздухе и в аргоне лежат в интервале 583–598 и 625–650°C соответственно.

Спектры поглощения и флуоресценции полимеров А–В получены для соответствующих пленок при индентичных условиях. Ниже приведены значения максимумов поглощения (λ_a) и флуоресценции (λ_f).

Полимер	A	B	B
λ_a , нм	435	415	410
λ_f , нм	545	510	490

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-фтор-4'-иодбензила (I)

В двугорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 3.221 г (10 ммоль) 4-фтор-4'-иодтолана, 4.08 г перманганата калия, 5 мл воды и 1.875 мл уксусной кислоты и 125 мл ацетона. Смесь кипятили 2.5 ч. Осадок отфильтровали, фильтрат упаривали в вакууме досуха, остаток тщательно промывали водой и сушили в вакууме. Получили 3.28 г (93%) соединения I в виде кристаллического вещества желтого цвета; $T_{пл} = 168$ –170°C (из *n*-бутанола).

Синтез 4,4'-бис-(*n*-фторфенилглиоксалил)толана (II)

В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и ацетилена, помещали 10.62 г (30 ммоль) соединения I, 0.21 г палладиевого комплексного катализатора, 0.30 г CuI и 180 мл диэтиламина. Через реакционную смесь пропускали ацетилен со скоростью 1.5 л/ч при температуре 18–20°C в течение 10 ч. Сразу после начала реакции стал выпадать целевой продукт, который к концу реакции был выделен простой фильтрацией в виде желтых кристаллов с выходом 78%; после перекристаллизации из *n*-бутанола $T_{пл} = 261$ °C (ДСК).

Синтез 4,4'-бис-(2,5-дифенил-3-*n*-фторфенилцикlopентадиен-1-он-4-ил)толана (III)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой загружали 4.785 г (10 ммоль) соединения II, 4.206 г (20 ммоль) 1,3-дифенилацетона и 350 мл абсолютного этилового спирта. Смесь доводили до умеренного кипения и по каплям добавляли раствор 0.5 г KOH в 10 мл этанола и кипятили 1 ч. Реакционную массу охлаждали ледяной водой, выпавший темно-фиолетовый осадок отфильтровали, промывали холодным этанолом и сушили в вакууме. Выход 63%, вещество не плавится.

Синтез фенилзамещенных полифениленов

В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником загружали 0.8269 г (1 ммоль) продукта III, 0.2263 г (1 ммоль) 4,4'-диэтинилтитана, 2.8 мл 1,2,4-трихлорбензола. Смесь перемешивали при 130–140°C в токе аргона в течение 7 ч. После охлаждения раствор выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 120°C в течение 12 ч. Аналогично синтезированы все ФЗПФ, характеристики которых представлены в табл. 3 и 4.

ИК-спектры и КР-спектры регистрировали на спектрометре “Perkin-Elmer” (модель 1720X). Спектры ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{19}F записывали на спектрометрах “Bruker AMX-400” и “Bruker-AC200” с рабочими частотами 400,13, 100.61 и 188,3 МГц соответственно; CDCl_3 использовали в качестве растворителя. Динамику термических превращений отслеживали методом ТГА на приборе “Perkin-Elmer” (модель TGA-7) при нагревании со скоростью 20 град/мин и ДСК на приборе “Perkin-Elmer” (модель DSC-7) при скорости нагревания 10 град/мин.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофотометрах "Shimadzu UV-3100" и "Елюмин-2М" соответственно.

Диэлектрическую проницаемость определяли с помощью цифрового измерителя CRL марки E7-8, при относительной влажности 0.5% и частоте электрического поля 1 кГц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рusanov A.L., Stadnik T.I., Mюllен K. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
2. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M., Askadskii A.A., Shchegolikhin A.N. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1998. V. 34. № 2. P. 794.
3. Рusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 399.
4. Chattaway F.D., Muir R.J. // J. Chem. Soc. 1934. P. 701.
5. Gunther F.A., Blinn R.C. // J. Chem. Educ. 1950. V. 27. P. 654.
6. Stille J.K., Harris F.W., Rakutis R.O., Mykamal H.J. // J. Polym. Sci. B. 1966. V. 4. № 10. P. 791.
7. Рusanov A.L., Keshtov M.L., Кештова С.В., Петровский П.В., Кундина С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931.
8. Hergenrother P.M., Smith J.G. // Polymer. 1994. V. 35. P. 4857.
9. Sastri S.B., Keller T.M., Jones K.M., Armistead J.P. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 6171.

New Phenylated Fluoro-containing Poly(phenylenes)

A. L. Rusanov*, M. L. Keshtov*, A. R. Khokhlov*, S. V. Keshtova, and A. S. Peregudov***

*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—New *bis*(cyclopentadienone) containing fluorine in phenyl substituents, 4,4'-bis[2,5-diphenyl-3-(*p*-fluorophenyl)-cyclopentadien-1-on-4-yl]tolane, was synthesized. The interaction of this compound with various diethylnylarylenes according to the Diels–Alder reaction yielded new fluoro-containing phenylated poly(phenylenes) combining good solubility in organic solvents with high thermal characteristics and low dielectric constants.