

УДК 541.64.542.954

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЭТИНИЛЕНОВ

© 2001 г. М. Л. Кештов*, А. Л. Рusanов*, В. В. Киреев***, А. А. Кириллов***,
С. В. Кештова**, Б. М. Ужинов**

*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

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

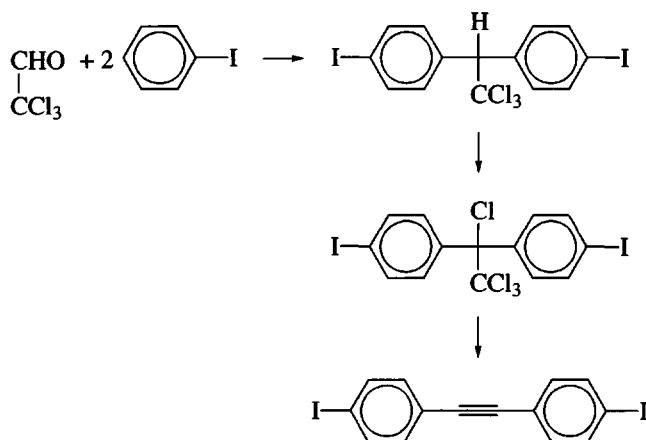
Поступила в редакцию 19.07.2000 г.
Принята в печать 28.09.2000 г.

Взаимодействием бисэтинилов с бис-(трифенилцикlopентадиенон)ариленами по реакции Дильса–Альдера синтезирована серия новых фенилированных полифениленов, содержащих этиниленовые группы в основных цепях макромолекул. Полимеры охарактеризованы с помощью спектроскопии ИК-фурье, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{19}F , а также методами ТГА, ТМА и ДСК. Все полимеры обнаруживают превосходную термостабильность и сильную флуоресценцию с максимумами в интервале 530–580 нм.

В последнее время значительно возрос интерес к сопряженным полифениленэтиниленам (ПФЭ), обладающим рядом уникальных свойств. Одним из главных требований, предъявляемых к сопряженным ПФЭ, используемым в качестве материалов для нелинейной оптики и светоиспускающих диодов, являются термостабильность и пленкообразующие свойства [1–4]. Обычно сопряженные ПФЭ получают реакцией кросс-сочетания бисэтинилов (БЭ) с бисгалогенидами; этот подход имеет существенные ограничения из-за нерастворимости промежуточных комплексов и олигомеров, что приводит к образованию продуктов с низкими ММ [5, 6]. Возможность увеличения растворимости и соответственно ММ достигали путем введения гибких боковых алкильных, или алcoxи-групп в основную цепь, но это приводило к падению термостабильности [7–12]. В настоящей работе мы предприняли попытку синтезировать ПФЭ, не содержащие алкильные, алcoxи-группы, нетрадиционным путем, а именно, взаимодействием БЭ с бис-(трифенилцикlopентадиенон)ариленами (БФДА) по реакции Дильса–Альдера. Этинильные фрагменты можно ввести в полимерную

цепь как через БЭ, так и через БФДА, содержащие вторичные ацетиленовые фрагменты.

В рамках настоящего исследования мы осуществили разработку новых фенилизамещенных ПФЭ на основе не описанного ранее БЭ-производного 4,4'-дийодтолана, синтезированного на основе хлорала [12, 13]



Полученный таким образом 4,4'-дийодтолан был переведен в 4,4'-диэтинилтолан путем последовательных превращений, включающих его вза-

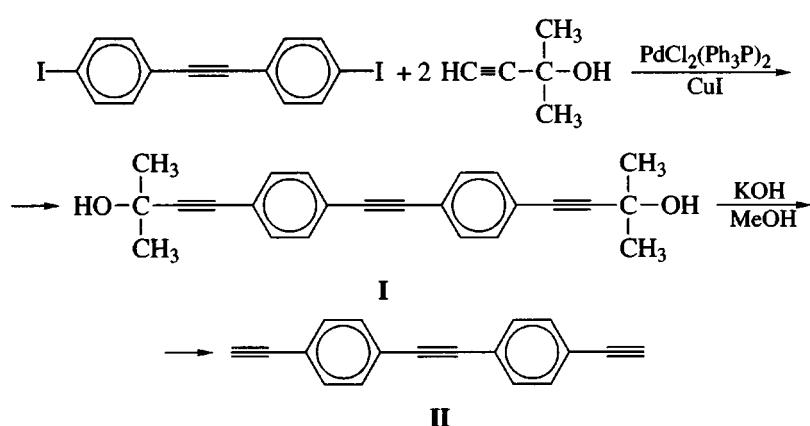
E-mail: kiash@mail.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных соединений I и II

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °C	Выход, %	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)		Хим. сдвиги δ , м.д. (CDCl_3)		$\nu, \text{см}^{-1}$ (ИК-фурье)
			C	H	ЯМР ^1H	ЯМР ^{13}C	
I	209–211	90	$\frac{84.29}{84.17}$	$\frac{6.53}{6.48}$	1.48 (<i>s</i> , 12 H)	31.61 (4C)	
					5.57 (<i>s</i> , 2 H)	63.83 (2C)	
					7.42 (<i>d</i> , 4 H, $J = 8.1$ Гц)	80.13 (2C)	
					7.53 (<i>d</i> , 4 H, $J = 8.1$ Гц)	90.07 (2C)	2107 (C≡C)
						98.48 (2C)	2210 (C≡C)
						121.86 (2C)	
						123.17 (2C)	
II	–	65	$\frac{95.43}{95.54}$	$\frac{4.73}{4.48}$	131.67 (4C)	131.74 (4C)	
					3.16 (<i>s</i> , 2 H)	78.86 (2C)	2102 (C≡C)
					7.47 (<i>s</i> , 8 H)	83.27 (2C)	2210 (C≡C)
						90.70 (2C)	3210 (≡CH)
						122.36 (2C)	

модействие с двукратным мольным количеством 2-метил-3-бутин-2-ола и последующим отщеплени-

ем диметилкарбинольной группы в соответствии со схемой



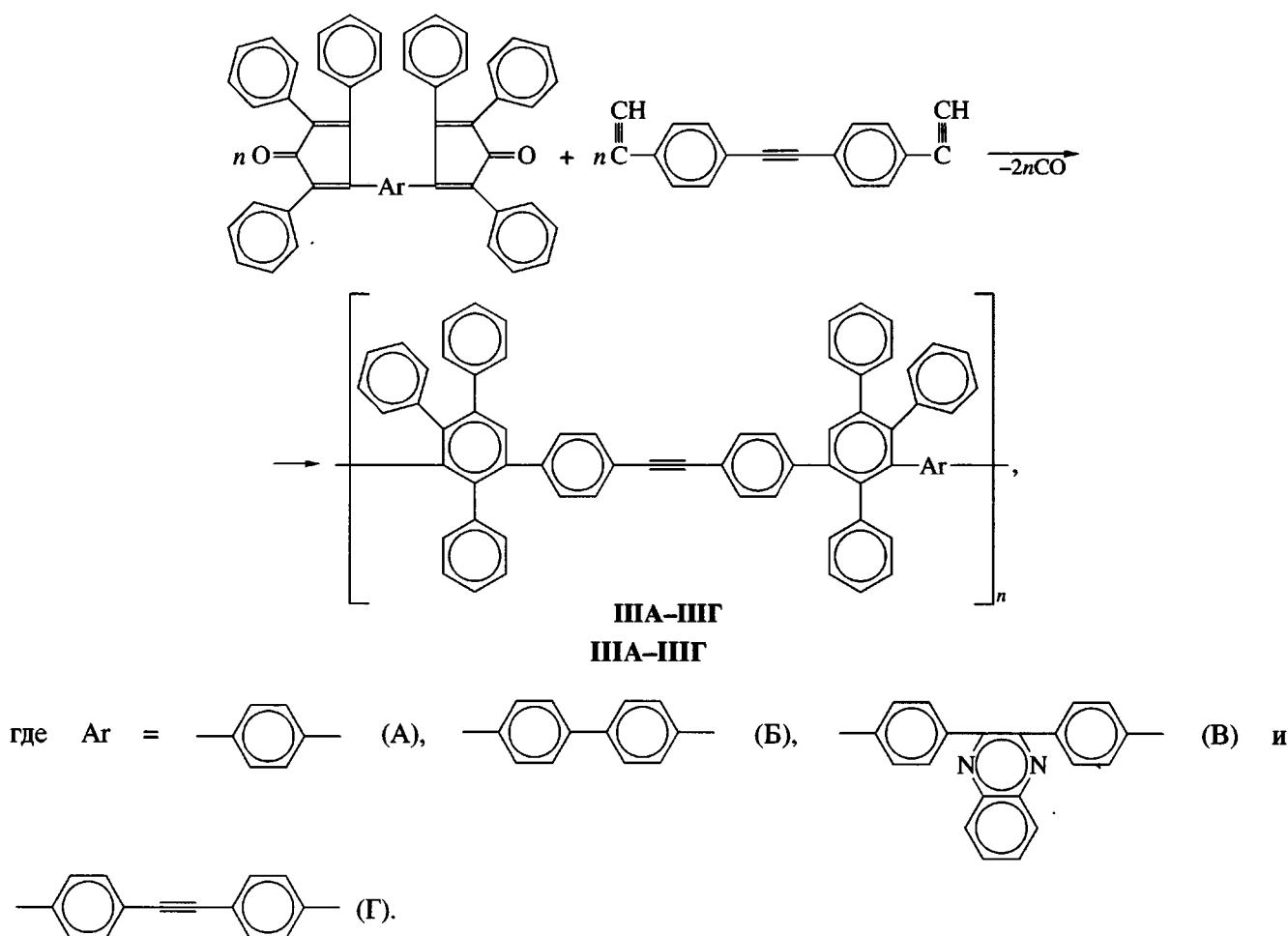
Строение промежуточного соединения 4,4'-бис-(диметилэтинилкарбинол)толана (I) и 4,4'-диэтинилтолана (II) подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК, КР, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C (см. Экспериментальную часть и табл. 1). ИК и КР-спектры соединения II содержат полосы

поглощения тройной связи при 3210 ($\text{C}=\text{CH}$), 2210 ($\text{C}=\text{C}$) и 2102 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H наблюдаются два синглета при $\delta = 3.16$ и 7.49 м. д., относящиеся к протонам терминального этинильного и фениленового фрагментов соответственно, а в его углеродном спектре обнаружены три

характерных сигнала в области $\delta = 78.87, 83.27$ и 90.80 м. д., которые можно отнести лишь к резонансу атомов углерода двух неэквивалентных тройных связей. Соединение II представляет собой белое кристаллическое вещество, термически полимеризующееся в твердом состоянии. На ДСК-термограмме соединения II не было обнаружено эндотермы плавления, однако наблюдался широкий экзотермический переход между 124 и

203°C с максимумом при 198°C , что, видимо, связано со "сшивкой" по тройным связям.

Взаимодействием различных бис-(трифенилцикlopентадиенон)ариленов с соединением II, протекающим в соответствии с приведенной ниже схемой, были получены фенилированные полифенилены, содержащие этинильные группы в основной цепи



Реакции синтеза фенилзамещенных ПФЭ проводили в 1,2,4-трихлорбензоле при $140 - 150^{\circ}\text{C}$ и при концентрации реагентов 10%. По ходу реакции бурно выделялась окись углерода и менялся цвет реакционной массы от красного (характерного для цикlopентадиенона) до желтого, что свидетельствовало о протекании реакции. Все реакции протекали в гомогенных условиях и приводили к образованию целевых фенилзамещенных ПФЭ с выходами, близкими к количественным. Высокие вязкостные характеристики ПФЭ достаточны для получения на их основе прочных и эластичных пленок. Строение фенилзамещенных ПФЭ

подтверждено данными спектроскопии ИК-фурье, КР, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В ИК- и КР-спектрах полимеров отсутствуют группы CO ($\sim 1710 \text{ см}^{-1}$) и C≡CH ($\sim 3210 \text{ см}^{-1}$), характерные для цикlopentадиенонового и этинильного фрагментов соответственно; сохраняются полосы в области $\sim 2210 - 2215 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к вторичным этинильным группам. В спектрах ЯМР ^{13}C также отсутствуют сигналы в области ~ 200 и ~ 79 м. д., характерные для цикlopentадиеноновой и терминалльной ацетиленовой групп; увеличивается сложность сигналов ароматической группировки в результате образования новых фенильных колец. Во всех

Таблица 2. Термические характеристики полимеров IIIA–IIIГ

Полимер	T_c исходного полимера, °C	T_c после сшивки, °C	ΔT_c , °C	T_c максимальной сшивки, °C	$T_{10\%}^*$, °C
IIIA	340	364	24	420	564(614)
IIIB	335	353	18	425	575(635)
IIIC	318	351	33	415	569(621)
IIID	329	360	31	403	580(645)

* Температура 10%-ной потери массы по данным динамического ТГА на воздухе (в скобках – в аргоне) при скорости нагревания 10 град/мин.

спектрах сохраняются пики при ~90 м. д., характерные для вторичных этинильных групп.

Большинство фенилзамещенных ПФЭ частично или полностью растворимы в аprotонных диполярных растворителях (*N*-метилпирролидон, ДМФА, ДМСО), а также в *m*-крезоле, ТГФ и хлороформе. Исключение составляет соединение IIIГ, которое растворяется только в *N*-метилпирролидоне и в ДМФА. Большинство полимеров растворимо также в толуоле, несмотря на низкую полярность последнего. Хорошая растворимость в хлороформе и в *N*-метилпирролидоне позволила получить на основе некоторых полимеров пленки, механические свойства которых приведены в табл. 2. Все пленки обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами. Исключение составляет полимер IIIC, содержащий в своей структуре хиноксал-2,3-диильные фрагменты, из которого не удалось получить пленки, из-за недостаточно высоких вязкостных характеристик.

Фенилированные ПФЭ обнаруживают достаточно низкие значения диэлектрических констант ϵ' . Это, видимо, обусловлено большим свободным объемом из-за обилия фенильных заместителей, отсутствием полярных групп и гидрофобностью этих полимеров.

На кривых ДСК всех полимеров обнаружены широкие экзотермические переходы с максимумами в интервале 352–425°C. Указанные экзотермы обусловлены процессами “сшивания” макромолекул по ацетиленовым группам, включаящим в частности, образование полиеновых сеток [14] и тризамещенных бензольных циклов, выполняющих функции межузловых связей [15]. За ходом полимеризации мы следили с помощью КР-спектроскопии; пик при ~2210 см⁻¹, относящийся к этинильным группам постепенно исчезает со временем, что подтверждает участие тройной связи в процессе структурирования полиме-

ров. При повторном нагревании этих образцов на термограммах ДСК экзотермические пики исчезают. Как следует из табл. 2, фенилзамещенные ПФЭ обнаруживают высокие значения температур стеклования в пределах 310–345°C. Термообработка этих полимеров сопровождается увеличением их T_c на 19–29°C. Термоотверженные полимеры не растворяются в органических растворителях. Термогравиметрический анализ фенилзамещенных ПФЭ показывает превосходную термостабильность на воздухе и в аргоне. В зависимости от структуры повторяющегося звена фенилзамещенного ПФЭ температуры 10%-ной потери массы этих полимеров лежат в интервале 605–671 и 519–595°C в аргоне и на воздухе соответственно.

В табл. 3 также приведены абсорбционные и флуоресцентные свойства соединений IIIA–IIID. Их максимумы поглощения находятся в пределах $\lambda_a \approx 420$ –440 нм. Эти значения соответствуют электронным π – π^* -переходам в сопряженных полимерных системах. Все фенилзамещенные ПФЭ сильно флуоресцируют. На рис. 1 показаны типичные кривые флуоресценции соединения IIIA–IIID: они имеют схожие профили с максимумами в интервале $\lambda_f \approx 530$ –580 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4,4'-диэтинилтолана

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником, загружали 2.15 г (5 ммоль) 4,4'-дийодтолана, 1 г (12 ммоль) 2-метил-3-бутил-2-ола, 0.052 г (0.02 ммоля) трифенилfosфина, 6 мл триэтиламина и 50 мл ДМФА. Реакционную массу перемешивали 20 мин, после чего добавляли 0.014 г (0.02 ммоля) палладиевого комплексного катализатора. Смесь нагревали до 80°C и добавляли 0.038 г (0.02 ммоля) однодистой меди. За ходом

Таблица 3. Механические, электрические и оптические свойства полимеров IIIA–IIIГ

Полимер	$\eta_{\text{прив}}$ (N-метилпирролидон 25°C), дл/г	Свойства пленок при растяжении (25°C)		Диэлектрическая проницаемость ϵ' при относительной влажности		Максимумы на спектрах (нм)	
		σ , МПа	ϵ , %	0%	50%	поглощение λ_a	флуоресценция λ_f
IIIA	0.91	69.8	8.1	2.85	2.90	435	545
IIIB	0.86	70.9	8.1	2.81	2.85	420	531
IIIC	0.41	—	—	—	—	426	540
IIID	0.68	72.0	9.3	2.87	2.91	440	580

реакции следили методом ТСХ. После 10 ч охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакууме. Затем в колбу загружали 1.027 г (3 ммоль) полученного 4,4'-бис-(диметилэтиленилкарбинол)толана (I), 0.297 г (5.3 ммоля) KOH и 12.5 мл толуола. Смесь кипятили 5 ч, охлаждали и отгоняли толуол в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метилене, органический слой тщательно промывали водой, сушили $MgSO_4$, растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме. Получили вещество белого цвета с выходом 65%.

Синтез фенилзамещенных полифениленэтиниленов

В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником, загружали 0.6908 г (1 ммоль) 3,3'-(1,4-фенилен)-бис-(2,4,5-трифенилпентадиенона), 0.2263 г (1 ммоля) 4,4'-диэтинилтолана, 2.8 мл 1,2,4-трихлорбензола. Смесь перемешивали при 130–140°C в токе аргона в течение 7 ч. После охлаждения выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 120°C в течение 12 ч. Аналогично синтезированы все фенилзамещенные ПФЭ, характеристики которых представлены в табл. 2 и 3.

ИК-фурье и КР-спектры регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 1720X). Спектры ЯМР 1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{19}F записывали на спектрометрах "Bruker AMX-400" и "Bruker AC-200" с рабочими частотами 400.13, 100.61 и 188.3 МГц соответственно; $CDCl_3$ использовали в качестве растворителя. За динамикой термических превращений следили методом ТГА на приборе

"Perkin-Elmer" (модель TGA7) при нагревании со скоростью 20 град/мин и ДСК на приборе "Perkin-Elmer" (модель DSC7) при скорости нагревания 10 град/мин.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофотометрах "Shimadzu UV-3100" и "Елюмин-2М" соответственно. Диэлектрические постоянные определяли с помощью цифрового измерителя GRL модели E7-8 при относительной влажности, равной 0 и 50% и частоте электрического поля 1 кГц.

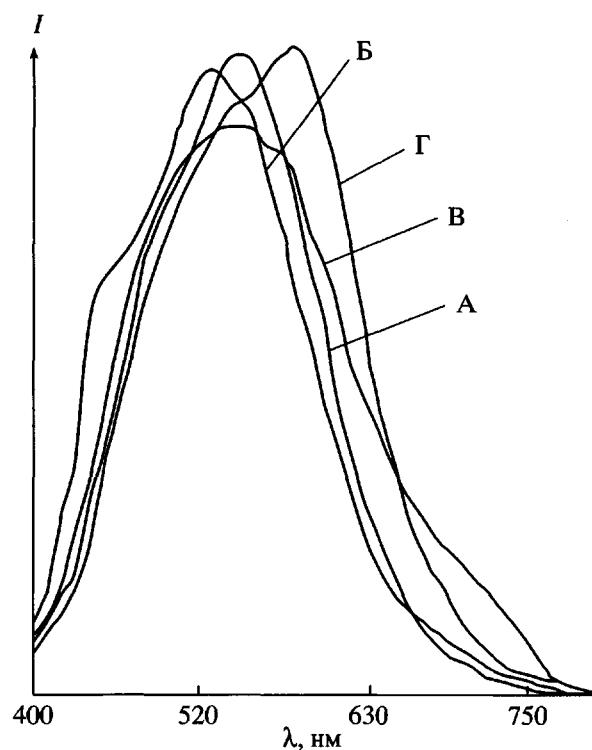


Рис. 1. Спектры флуоресценции полимеров IIIA–IIIГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Shetty A., Jenkhe S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 22. P. 7422.
2. Csanyi E., Kraxhev P. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 2. P. 387.
3. Geinev A., Bolle B., Heseman P., Oberski J., Sander R. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 1. P. 113.
4. Venkatesan D., Yoneda M., Ueda M. // Reactive Functional Polymer. 1996. V. 30. № 1-3. P. 341.
5. Trombo D.L., Marvel C.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. № 9. P. 2311.
6. Sanechika K., Yamamoto T., Yamamoto A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 3. P. 752.
7. Mangel T., Eberhardt A., Scherf U., Bunz U.H., Mullen K. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. P. 571.
8. Rehahn M., Schiter A.D., Wegner G. // Polymer 1990. V. 191. № 8. P. 1991.
9. Wavtelet P., Morone M., Oswald L., Moigne J.L., Pham A., Bigot J.Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 446.
10. Moroni M., Moigne J.L., Pham A., Bigot J.Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1964.
11. Watanabe S., Tanabe M., Kakimoto Y., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 6. P. 987.
12. Kondo K., Okuda M., Fujtani T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7382.
13. Gunter F.A., Blinn R.G. // J. Chem. Educ. 1950. V. 27. № 12. P. 654.
14. Sastri S.B., Keller T.M., Jones K.M., Armistead J.P. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 23. P. 6171.
15. Hergenrother P.M., Smitt J.G. // Polymer. 1994. V. 35. № 20. P. 4857.

A New Method of Preparing Poly(phenylenethynylene)s

M. L. Keshtov*, A. L. Rusanov*, V. V. Kireev*,
A. A. Kirillov***, S. V. Keshtova**, and B. M. Uzhinov****

*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

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

Abstract—A series of new phenylated poly(phenylenes) containing ethynylene groups in the backbone was synthesized by the interaction of bis(ethynyls) with bis(triphenylcyclopentadienone)arylenes according to the Diels–Alder reaction. The produced polymers were characterized by FTIR and ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopy, as well as by TGA, TMA, and DSC methods. All polymers exhibit an excellent thermal stability and strongly fluoresce with maxima in the range from 530 to 580 nm.