

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ВЫСОКОФЕНИЛИРОВАННЫЕ БИС-(НАФТАЛЕВЫЕ АНГИДРИДЫ) И ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ НА ИХ ОСНОВЕ¹

© 2003 г. А. Л. Русанов*, Е. Г. Булычева*, З. Б. Шифрина*, М. С. Аверина*, Ю. И. Фогель*, Е. И. Мальцев**, А. В. Ваников**, Д. А. Лыбенко**, С. В. Кириллов**

* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 26.12.2002 г.

Принята в печать 21.04.2003 г.

Взаимодействием бис-цикlopентадиенононов с двукратным мольным количеством 4-(фенилэтинилен)нафталевого ангидрида по реакции Дильса–Альдера были получены высокофенилированные бис-(нафталевые ангидриды), свободные от “шарнирных” групп. Высокотемпературной полициклоконденсацией бис-(нафталевых ангидридов) с бензидином и 3,3'-диаминобензидином в феноле синтезированы полинафтилимиды и полинафтоиленбензимидазолы, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях, высокими термическими свойствами, фотолюминесцентной и электролюминесцентной активностью.

Продолжая начатые ранее исследования по синтезу высокофенилированных полинафтилимидов (ПНИ) [1] и полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ) [2] на основе 4,4'-бис-[2,3,5,6-тетрафенил(4,5-дикарбоксиафт-1-ил)фенил]бензофенона, мы получили не описанные ранее фенилированные бис-(нафталевые ангидриды) (БНА), свободные от “шарнирных” групп, и полигетероарилены (ПНИ и ПНБИ) на их основе. Подобная модификация структуры наряду с подбором ароматических диаминов и бис-(*o*-фенилендиаминов), являющихся сомономерами БНА, была направлена на создание ПНИ и ПНБИ, характеризующихся более отчетливо выраженным полисопряжением, что могло бы привести к усилению их фото- и электролюминесцентной активности.

Синтез высокофенилированных БНА, свободных от “шарнирных” групп, был осуществлен в соответствии со схемой I, включающей следующие стадии.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32426).

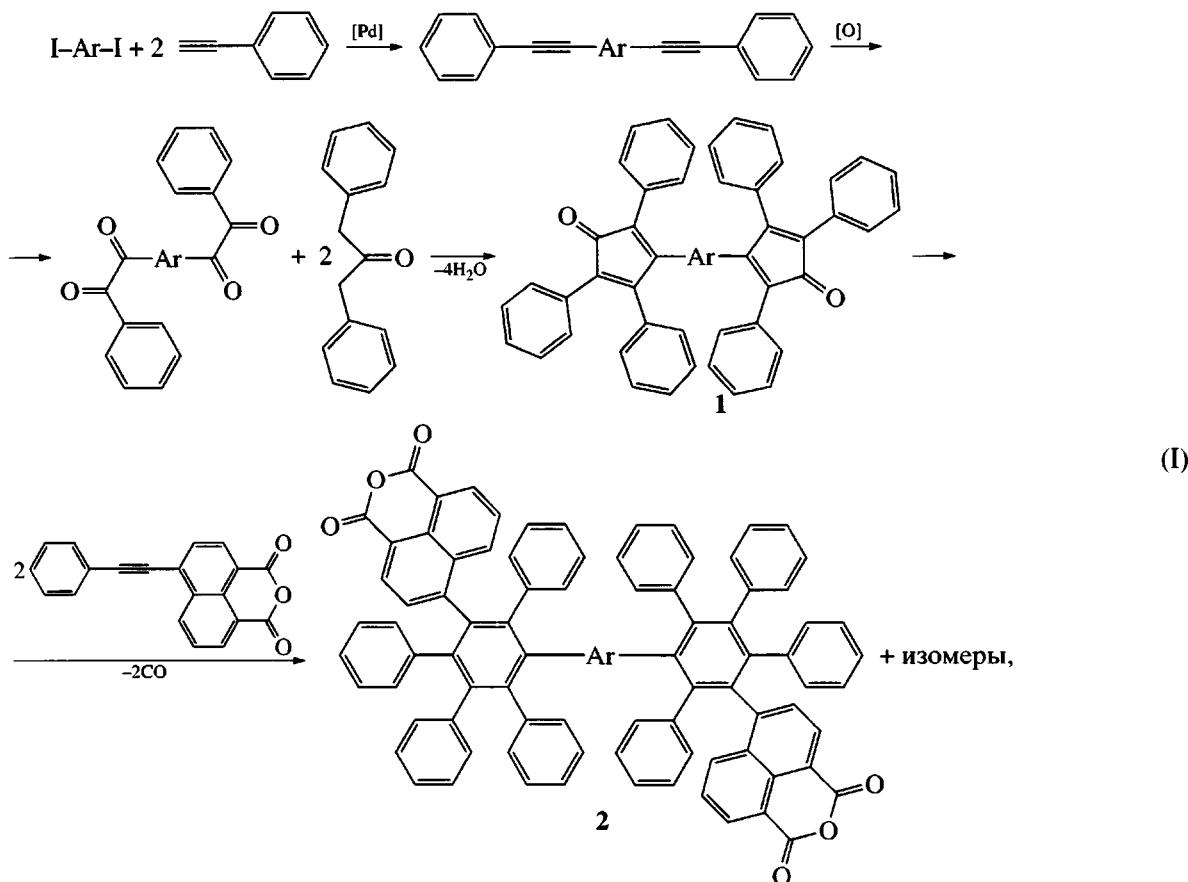
E-mail: bulychev@ineos.ac.ru (Булычева Елена Георгиевна).

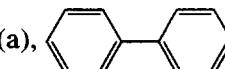
1. Взаимодействие *n*-дийодбензола или 4,4'-дийоддифенила с двукратным мольным количеством фенилацетиlena с применением реакции кросс-сочетания, катализируемой комплексами Pd [3, 4].

2. Окисление полученных таким образом 1,4-бис-(фенилэтинилен)бензола и 4,4'-бис-(фенилэтинилен)дифенила до 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенила.

3. Обработку синтезированных бис-(α -дикетонов) двукратными мольными количествами 1,3-дифенилацетона по реакции Кновенагеля, приводящей к образованию высокофенилированных бис-цикlopентадиенононов – 1,4-бис-(2,3,5-трифенилцикlopентадиен-1-он-4-ил)бензола (**1a**) и 4,4'-бис-(2,3,5-трифенилцикlopентадиен-1-он-4-ил)дифенила (**1b**).

4. Взаимодействие фенилированных бис-цикlopентадиенононов с двукратным мольным количеством 4-(фенилэтинилен)нафталевого ангидрида по реакции Дильса–Альдера, приводящее к целявым высокофенилированным БНА – диангидридам 1,4-бис-[2,3,5,6-тетрафенил(4,5-дикарбоксиафт-1-ил)фенил]бензола (**2a**) и 4,4'-бис-[2,3,5,6-тетрафенил(4,5-дикарбоксиафт-1-ил)фенил]дифенила (**2b**).



где Ar =  (а),  (б).

Строение промежуточных бис-цикlopентадиенонов (1а и 1б) и целевых БНА (2а и 2б) было подтверждено данными элементного анализа, а также спектроскопии ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. В спектрах ЯМР ¹³C соединений 1а и 1б наблюдаются хим. сдвиги в области 200 м.д., относящиеся к карбонилам цикlopентадиенононовых групп [1]; в спектрах ЯМР ¹³C соединений 2а и 2б содержатся слабопольные сигналы в области 160–161 м.д., отвечающие двум неэквивалентным атомам углерода в ангидридах [1]. Типичные спектры ЯМР ¹³C приведены на рис. 1А и 1Б.

Подобно описанному ранее мономеру [1, 2], синтезированные БНА являются не индивидуальными соединениями, а смесью изомеров, однако определить содержание того или иного изомера проблематично.

Некоторые характеристики фенилированных бис-цикlopентадиенонов 1а и 1б и БНА 2а и 2б приведены в табл. 1.

Для оценки сравнительной реакционной способности синтезированных БНА был проведен квантово-химический расчет по методу Паризера–Парра–Попла [5] величин их сродства к электрону *A*, характеризующих реакционную способность диангидридов в реакциях с аминами [6].

Рассчитаны также величины положительных зарядов *q* на карбонильных атомах углерода, определяющие реакционный центр, подверженный нуклеофильной атаке в первую очередь.

Рассчитанные электронные характеристики БНА 2а и 2б приведены в табл. 2, где для сравнения даны и соответствующие характеристики диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (ДНТК). Как видно, электронные характеристики БНА 2а и 2б полностью совпадают, а величины *A* для различных изомеров отличаются очень незначительно.

То обстоятельство, что БНА 2а и 2б обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с ДНТК, предопределило целесообразность синтеза полигетероариленов на их основе с применением катализических процессов, а именно

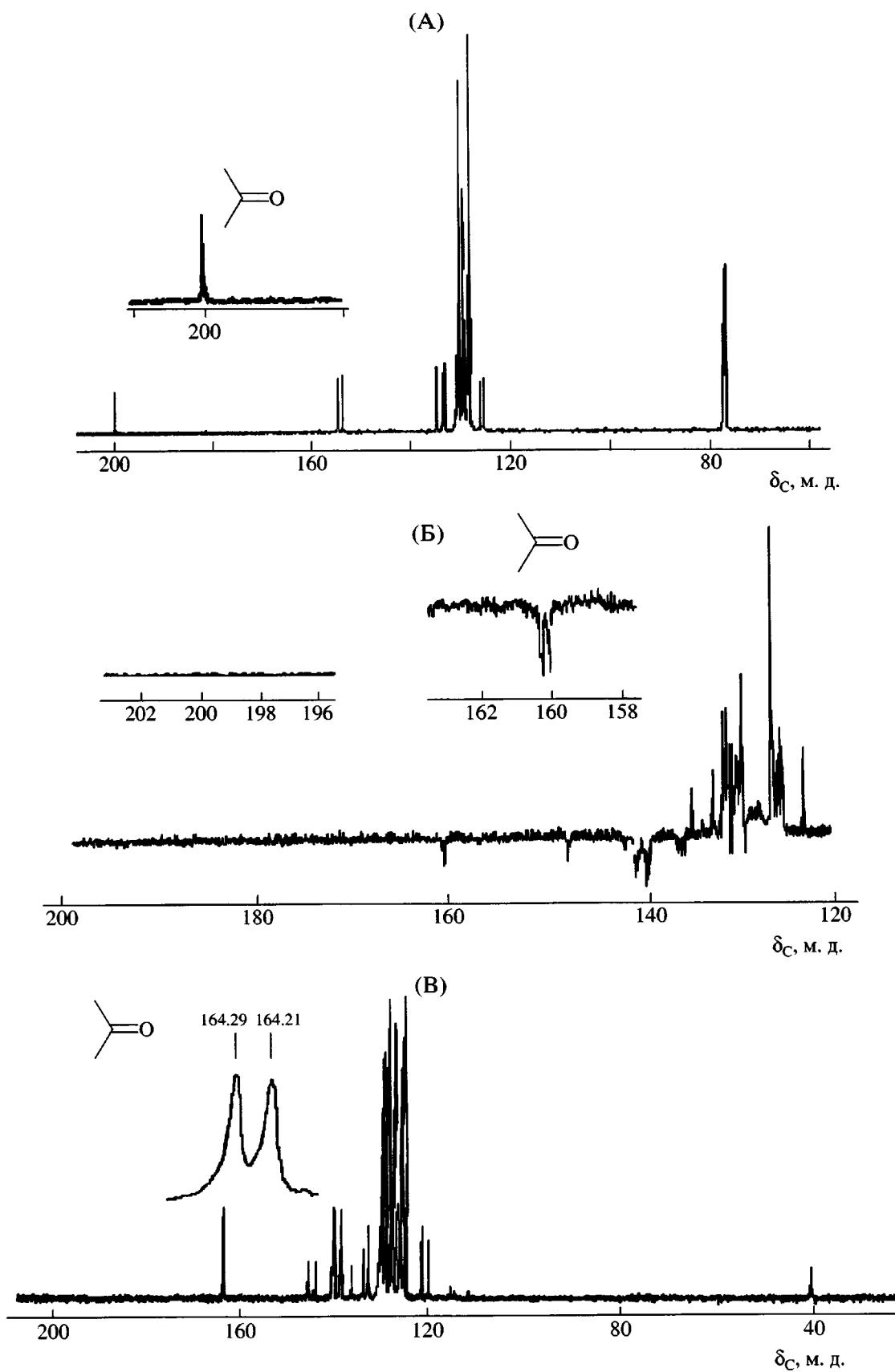
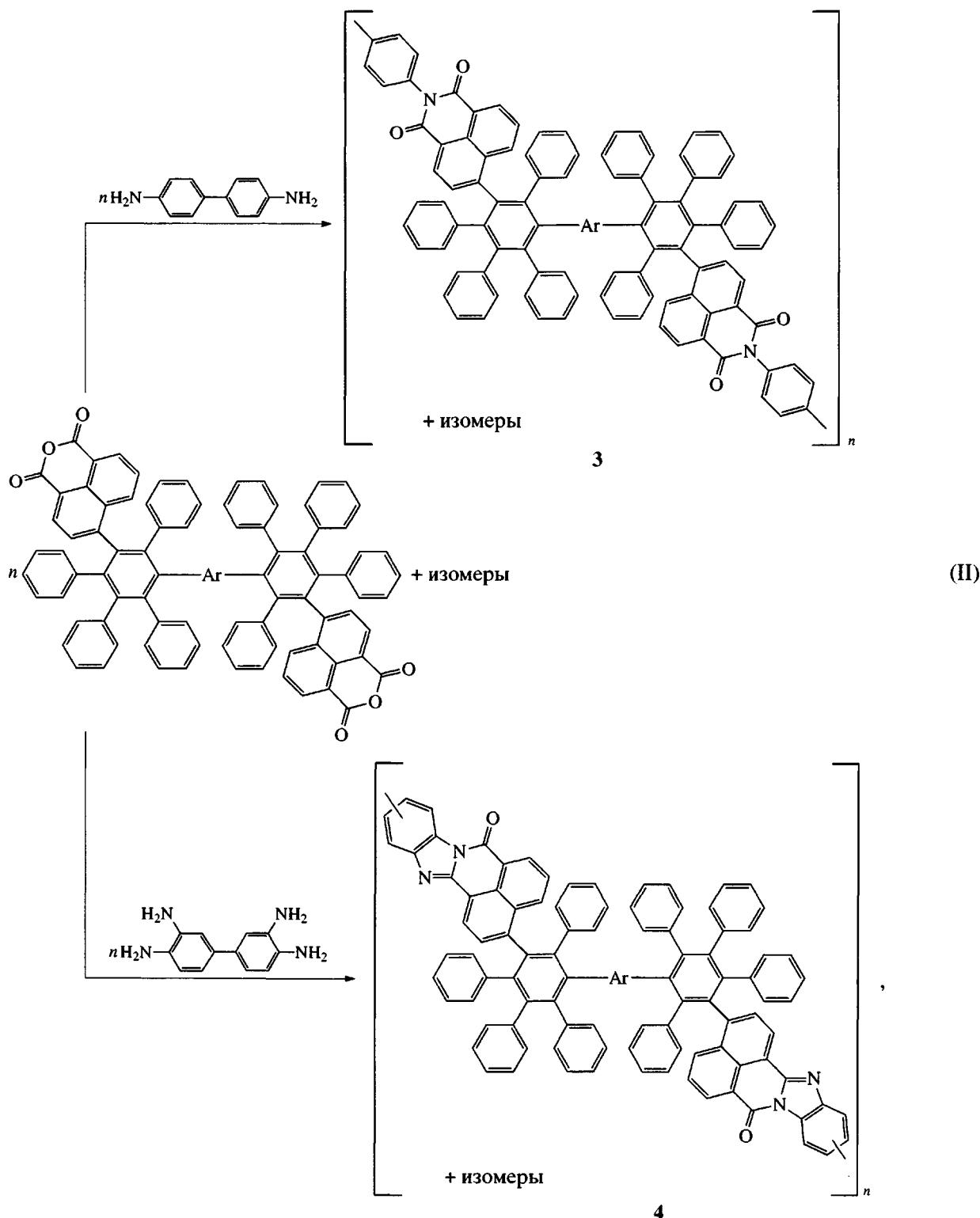


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C соединений 1а (А), 2а (Б) и ПНИ 3б (В).

высокотемпературной поликонденсации в фенольных растворителях с использованием бензимидазола и бензойной кислоты в качестве катализаторов.

Сомономерами для поликонденсации с БНА 2а и 2б служили бензидин и 3,3',4,4'-диаминобензидин, свободные от "шарнирных" групп. Синтез ПНИ и ПНБИ на основе БНА 2а и 2б осуществляли по схеме



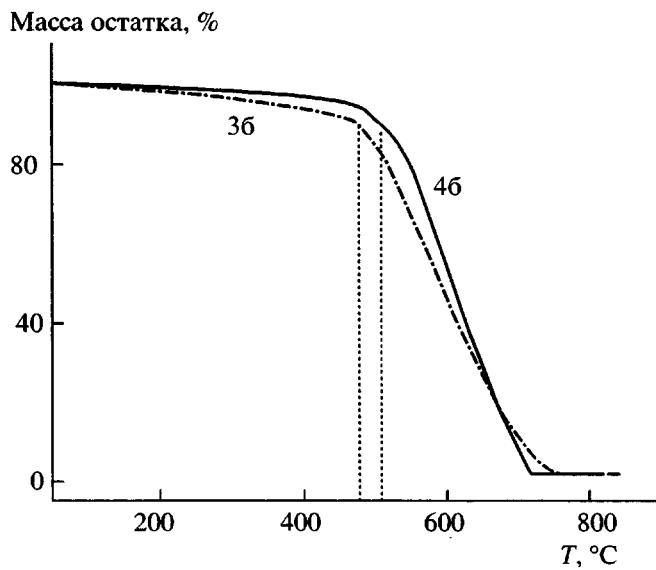


Рис. 2. Кривые ТГА для ПНИ 3б и ПНБИ 4б (на воздухе, 4 град/мин).

где Ar = (а), (б).

Все реакции синтеза ПНИ и ПНБИ протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, строение которых было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{13}C . Типичный спектр ЯМР ^{13}C ПНИ 3б приведен на рис. 1В. Как видно, в спектре содержатся слабопольные сигналы в области 164.29 и 164.21 м.д., относящиеся к карбонильным атомам углерода нафтилимидных циклов [1].

Все синтезированные ПНИ и ПНБИ полностью растворимы в таких органических растворителях, как N-метилпирролидон, хлороформ и ТГФ. Приведенные вязкости их 0.5%-ных растворов находятся в пределах 2.30–0.33 дL/g, максимальным значениям вязкости соответствует $M = 18.2 \times 10^4$, определенная методом ГПХ.

Термические характеристики ПНИ и ПНБИ были исследованы методами динамического ТГА и термомеханики. Анализ типичных кривых ТГА полимеров 3б и 4б (4 град/мин, нагревание на воздухе) (рис. 2) свидетельствует о высокой термостойкости и близости температур деструкции этих полимеров.

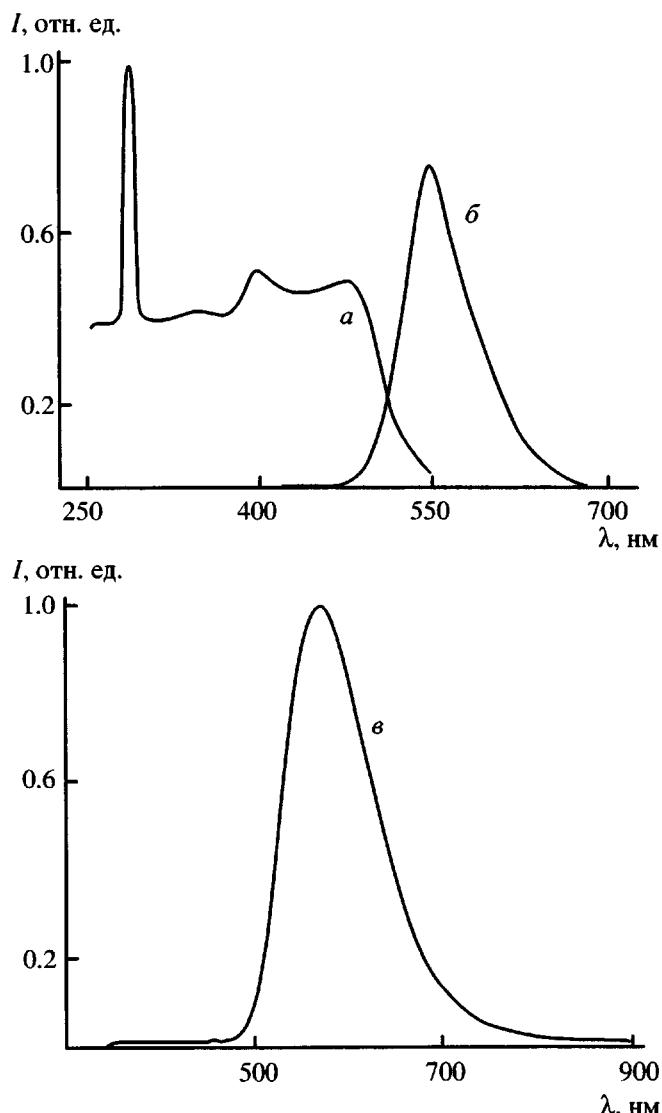
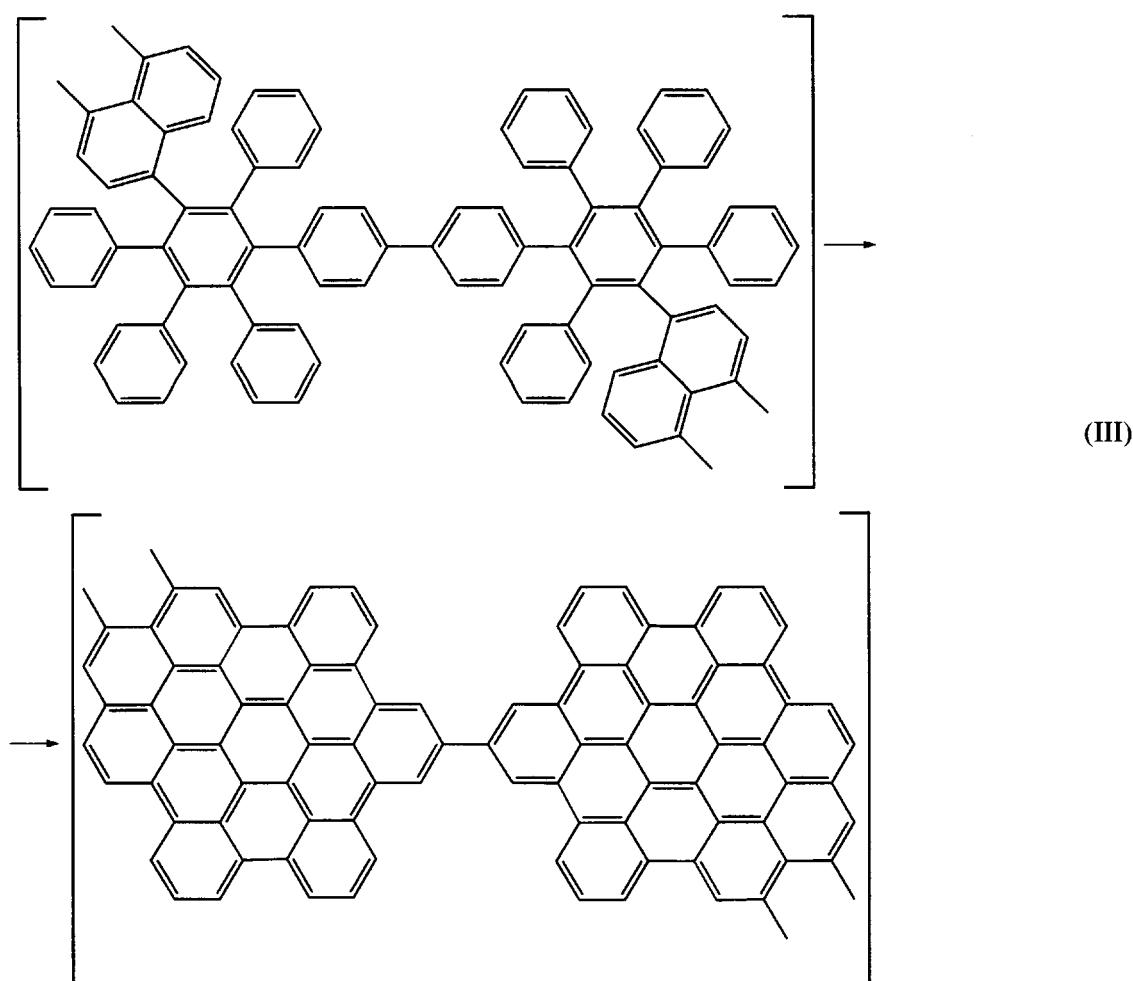


Рис. 3. Спектры поглощения (а), флуоресценции (б) и электролюминесценции (в) ПНБИ 4б.

Анализ термомеханических кривых ПНИ 3б и ПНБИ 4б показал, что, в отличие от описанных ранее фенилированных ПНИ и ПНБИ, содержащих центральные карбонильные группы [1, 2], синтезированные полимеры демонстрируют очень незначительную (до 10%) деформацию до 500°C; возможной причиной этого является образование высококонденсированных структур из фрагментов фенилированных олигофениленов [7] под действием высоких температур, что в идеализированной форме может быть представлено в следующем виде:



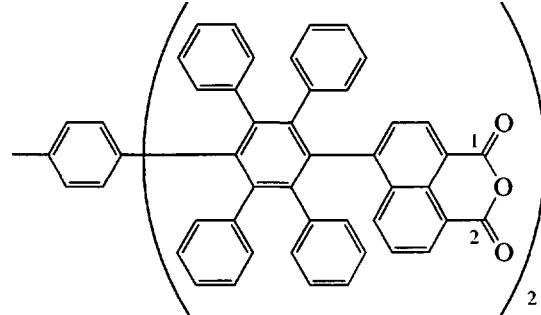
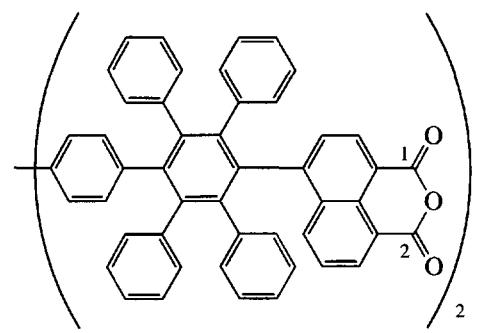
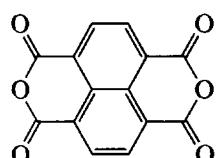
Фотоабсорбционные и флуоресцентные характеристики фенилированных ПНИ и ПНБИ были получены из соответствующих полимер-

ных пленок при одинаковых экспериментальных условиях. Полимеры этих типов интенсивно флуоресцируют в пленках (желто-зеленый).

Таблица 1. Некоторые характеристики высокофенилированных соединений 1а, 1б, 2а и 2б

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °C	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)		ЯМР ^{13}C , м.д.	Выход, %
		C	H		
1а	315–318	90.90/90.41	5.23/4.96	$\delta = 200.01$ (C=O циклопентадиенона), 154.69, 152.59, 137.11, 136.41, 132.33, 130.00, 128.84, 128.41, 128.19, 128.11, 127.95, 127.41, 127.10, 126.91, 126.36, 125.13	89
1б	321–323	91.29/90.83	5.24/4.99	$\delta = 200.01$ (C=O циклопентадиенона), 154.73, 152.70, 137.37, 136.54, 132.41, 130.11, 128.97, 128.49, 128.31, 128.13, 128.09, 127.56, 127.21, 127.02, 126.44, 125.21	87
2а	>400	87.77/87.78	4.96/4.42	$\delta = 160.36, 160.16$ (C=O ангидрида), 147.72–116.14 ($\text{C}_{\text{аром}}$)	83
2б	380–408 (по данным ДСК)	86.42/88.19	4.77/4.47	160.42, 160.21 (C=O ангидрида), 146.34–115.41 ($\text{C}_{\text{аром}}$)	74

Таблица 2. Рассчитанные электронные характеристики бис-(нафталевых ангидридов)

Соединение	<i>A</i> , эВ		<i>q</i> ₁	<i>q</i> ₂
	по теореме Купманса	по разности энергий		
	3.7988 ± 0.0003	2.4768 ± 0.0003	0.2476 ± 0.0002	0.2471 ± 0.0002
и изомеры				
	3.7988 ± 0.0003	2.4768 ± 0.0003	0.2476 ± 0.0002	0.2471 ± 0.0002
и изомеры				
	4.0102	2.6044	0.2477	0.2469

Типичные спектры поглощения, флуоресценции и электролюминесценции ПНБИ 4б приведены на рис. 3.

3. Sonogashira K., Takashi Sh. // J. Synt. Org. Chem. Jpn. 1993. V. 51. № 11. P. 1053.

4. Heck R.F. Palladium Reagents in Organic Synthesis. New York.: Acad. Press, 1990.

5. Коршак В.В., Кособуцкий В.А., Болдузев А.И., Русанов А.Л., Беляков В.К., Дорофеева И.Б., Берлин А.М., Адырхаева Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1553.

6. Пебалк Д.В., Котов Б.В., Нейланд О.Я., И.В. Мазере, Тилика В.Ж., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1379.

7. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кештov M.L., Русанов A.Л., Аскадский A.A., Киреев B.B., Кириллов A.A., Кештова C.B., Harris F.W. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 399.
- Кештov M.L., Русанов A.Л., Киреев B.B., Кириллов A.A., Кештова C.B., Harris F.W. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 4. С. 737.

- Sonogashira K., Takashi Sh. // J. Synt. Org. Chem. Jpn. 1993. V. 51. № 11. P. 1053.
- Heck R.F. Palladium Reagents in Organic Synthesis. New York.: Acad. Press, 1990.
- Коршак В.В., Кособуцкий В.А., Болдузев А.И., Русанов А.Л., Беляков В.К., Дорофеева И.Б., Берлин А.М., Адырхаева Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1553.
- Пебалк Д.В., Котов Б.В., Нейланд О.Я., И.В. Мазере, Тилика В.Ж., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1379.
- Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.

New Highly Phenylated bis(Naphthalic anhydrides) and the Related Polyheteroarylenes

A. L. Rusanov*, E. G. Bulycheva*, Z. B. Shifrina*, M. S. Averina*,
Yu. I. Fogel'*, E. I. Maltsev**, A. V. Vannikov**, D. A. Lybenko**, and S. V. Kirillov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The interaction of bis(cyclopentadienones) with a twofold molar amount of 4-(phenylethylidene)naphthalic anhydride according to the Diels–Alder reaction yielded highly phenylated bis(naphthalic anhydrides) without hinge groups. Poly(naphthylimides) and poly(naphthylene benzimidazoles) being well soluble in organic solvents and possessing high thermal stability and photoluminescent and electroluminescent activity were synthesized by the high-temperature polycondensation of bis(naphthalic anhydrides) with benzidine and 3,3'-diaminobenzidine in phenol.