

УДК 541.64:547.62

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНИЛИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ бис-(АРИЛЭТИНИЛ)АРИЛЕНОВ

© 2002 г. М. Л. Кештов*, А. Л. Русанов*, С. В. Кештова**,
П. В. Петровский *, В. М. Меньшов***

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

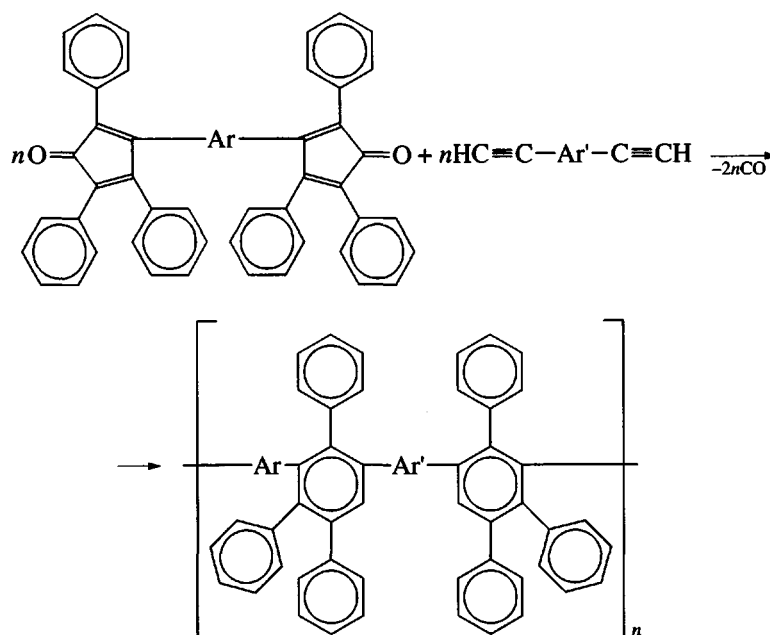
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 27.02.2001г.
Принята в печать 02.07.2001г.

Взаимодействием бис-циклопентадиенонов с различными бис-(арилэтинил)ариленами по реакции Дильса–Альдера синтезирован ряд новых фенилзамещенных полифениленов, растворимых в широком наборе органических растворителей. Значения M_w и M_n полимеров варьируются в пределах 3.5×10^4 – 2.0×10^5 и 7.6×10^3 – 3.3×10^4 соответственно. Значения T_g полифениленов лежат в интервале 229–345°C, а температуры 10%-ной потери массы в диапазоне 530–613 и 581–642°C на воздухе и в аргоне.

Реакция полиприсоединения по Дильсу–Альдеру с участием диэтинилариленов и бис-циклопентадиенонов, протекающая в соответствии со схемой



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

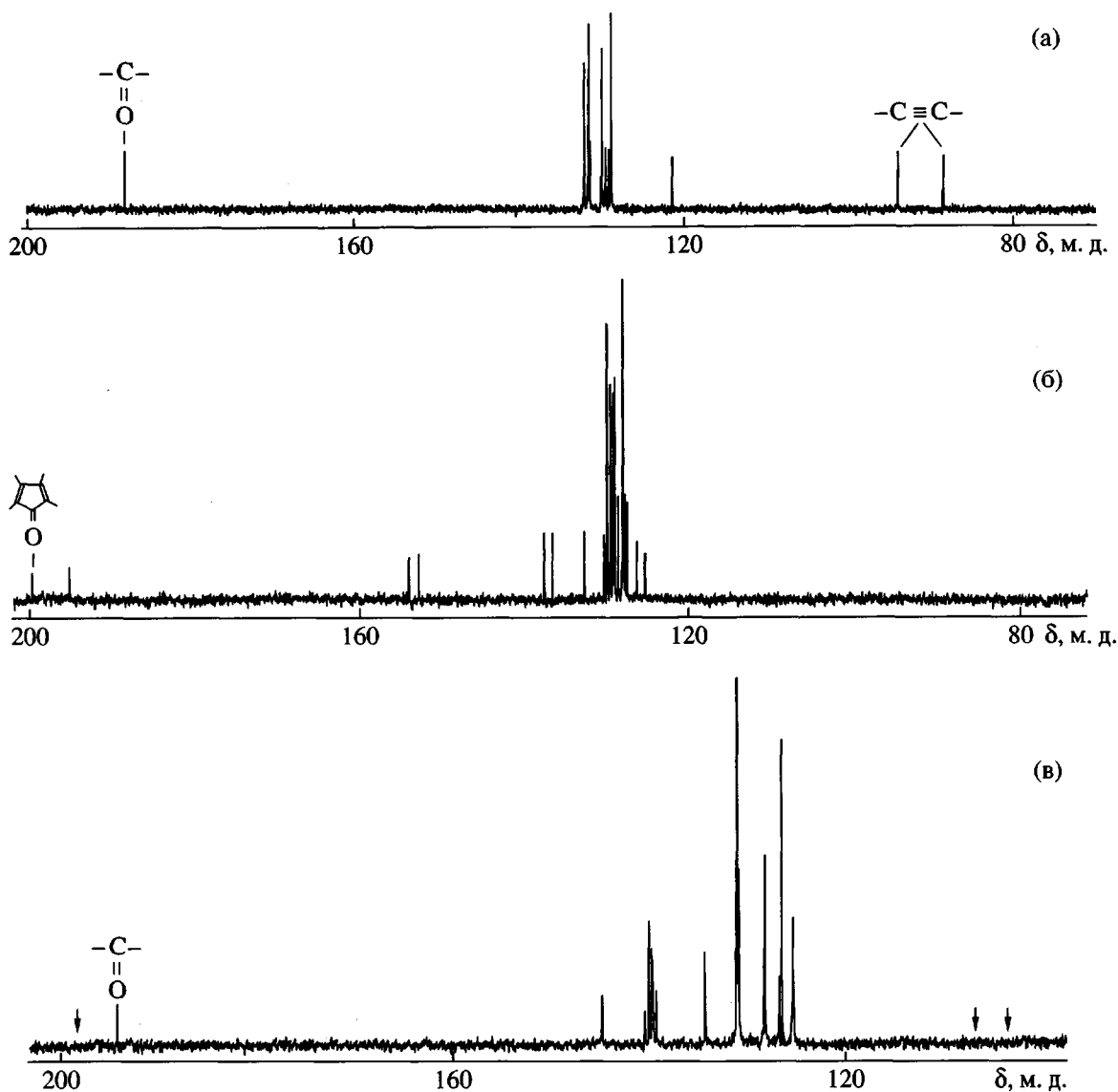


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C соединений II (1), IV (2) и полимера IXA (3).

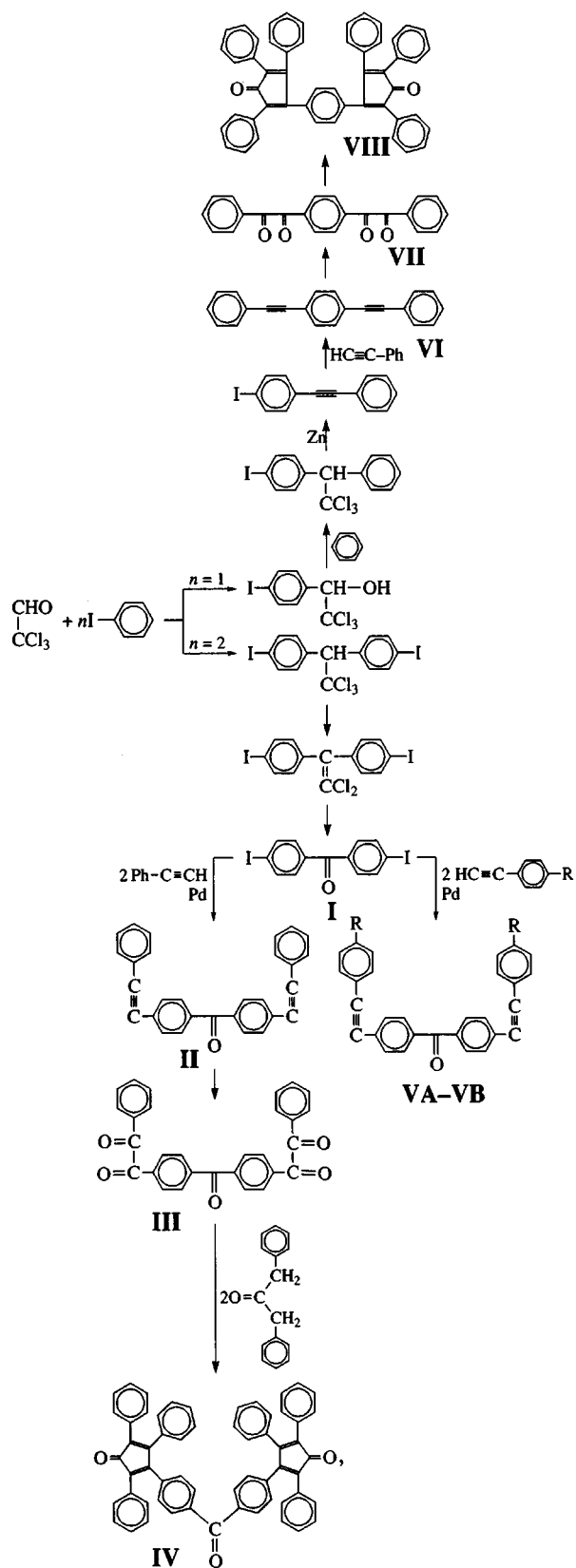
является эффективным методом синтеза фенилзамещенных полифениленов (ФЗПФ) [1–9], сочетающих растворимость в органических растворителях и высокие ММ с привлекательными термическими и электрофизическими свойствами.




Использование в качестве мономеров диэтилариленов определяет возможность проведения реакции синтеза ФЗПФ в сравнительно мягких условиях, однако эти соединения вступают в побочные реакции, рассмотренные ранее [10, 11]. Как следствие, некоторое внимание исследователей [12, 13] привлекли бис-(арилэтинил)арилены – альтернативные диэтилариленам мономеры для синтеза ФЗПФ. Эти соединения менее реакционно

способны по сравнению с диэтилариленами, но они менее склонны к побочным реакциям и более доступны.

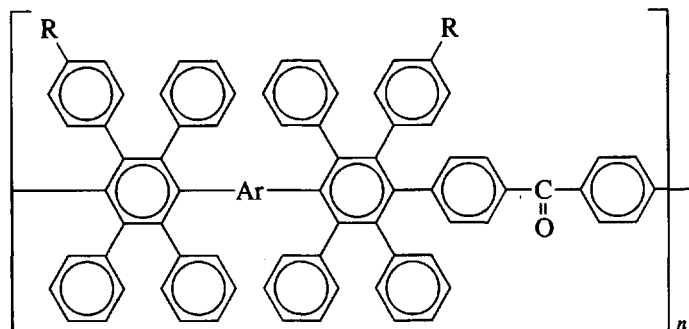
В продолжение работ [7–9, 12, 13] мы осуществили синтез 4,4'-бис-(арилэтинил)бензофенонов (II, Va, Vб, Vв) и их взаимодействие с 4,4'-бис-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-3-ил)бензофеноном и 1,4-бис-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-3-ил)бензолом [7, 14].

Все мономеры для синтеза ФЗПФ, описываемые в данной работе, являются производными хлораля [15, 16], полученными в соответствии со схемой



где R =  (А),  (Б) и  (В).

Некоторые характеристики фенилированных полифениленов IX общей формулы



Поли- мер	-Ar-	-R	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\eta_{\text{прив}}$ (ДМФА, 25°C, 5%), дл/г	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}$ -ной потери массы, °C	
								воздух	аргон
IXА		-H	63.70	24.30	2.62	0.44	365	565	642
IXБ			114.10	16.30	7.00	0.50	328	592	639
IXВ			34.70	9.20	3.76	0.51	276	613	629
IXГ			40.30	13.10	3.08	0.43	229	530	581
IXД		-H	70.70	22.60	3.12	0.51	315	558	628
IXЕ			201.30	32.80	6.13	0.53	313	601	633
IXЖ			110.80	23.80	4.65	0.48	235	590	615
IXЗ			46.70	7.60	6.15	0.41	233	536	588

но, в то время как дифенилэфирные и дифенилсульфидные группы понижают T_c до 276 (IXВ) и 230°C (IXГ) соответственно. Температуры стеклования серосодержащих полимеров несколько ниже по сравнению с аналогичными эфирсодержащими полимерами, что связано с меньшими углами между связями C-S-C (118°C) по сравнению с C-O-C (142°C) [17].

ФЗПФ демонстрируют превосходную термостабильность, о чем свидетельствуют температуры 10%-ной потери массы, которые лежат в пре-

делах 530–613 и 581–642°C на воздухе и в аргоне соответственно (таблица).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фенилзамещенных полифениленов

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и холодильником, загружали 0.795 г (1 ммоль) соединения IV, 3.82 г (1 ммоль) 4,4'-бис-(фенилэтинил)бензофенона, 2.8 мл 1,2,4-трихлорбензола. Смесь кипятили в токе аргона при перемешивании 40 ч. Реакционную массу

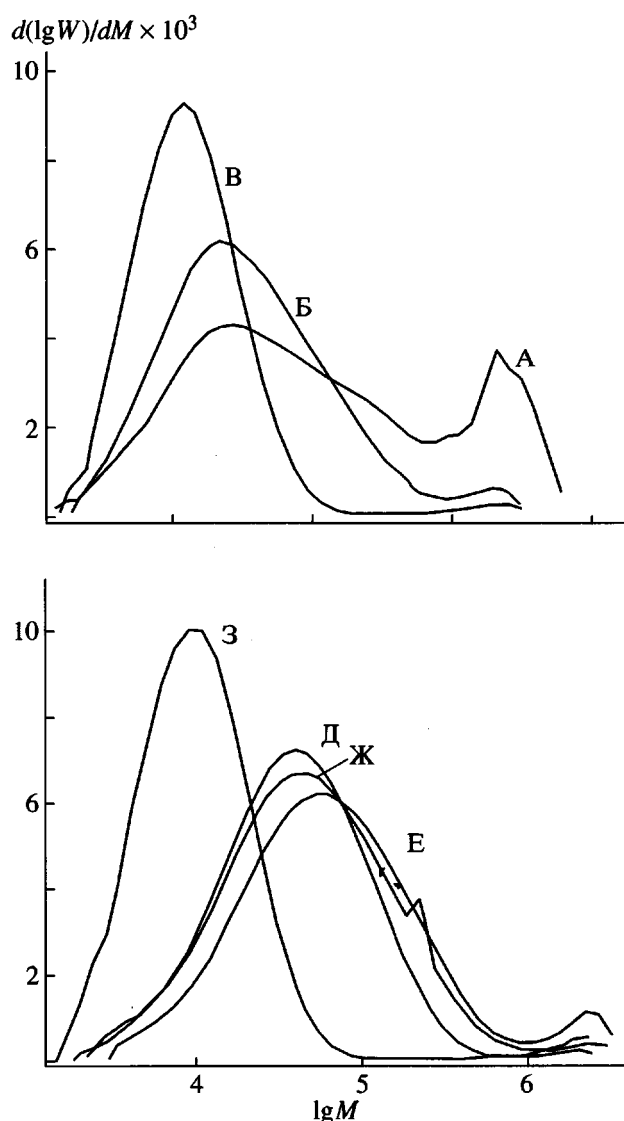


Рис. 2. Кривые ММР полимеров IX.

охлаждали и выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок полимера отфильтровывали, промывали, сушили в вакууме при 120°C в течение 12 ч. Аналогично синтезированы все ФЗПФ, характеристики которых представлены в таблице.

ИК-фурье 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 AC-200" с рабочими частотами 400.13, 100.61 и 188.3 МГц соответственно, используя CDCl₃ в качестве растворителя. Динамику термических превращений отслеживали 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.

Анализ ММР проводили методом ГПХ, используя жидкостной хроматограф фирмы "Bruker LC-21" с рефрактометрическим и УФ-детектором. Условия хроматографирования: хлористый метилен, скорость элюирования 1 мл/мин, $\lambda = 390$ нм, калибровка по ПС-стандартам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stille J.K., Harris F.W., Rakutis R.O., Mukamal H.J. // J. Polym. Sci. B. 1966. V. 4. № 10. P. 791.
2. Mukamal H., Harris F.W., Stille J.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1967. V. 5. № 10. P. 2721.
3. Stille J.K., Harris F.W., Rakutis R.O., Mukamal H.J. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 2. P. 431.
4. Stille J.K., Gilliams Y. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 515.
5. Stille J.K., Noren G.K. // Macromolecules. 1972. V. 45. № 1. P. 49.
6. Kumar U., Neenan T.X. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 1. P. 124.
7. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломойна Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кештова С.В., Благодатских И.В., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
8. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломойна Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Хохлов А.Р., Благодатских И.В., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 404.
9. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломойна Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 399.
10. Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Курапов А.С. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 3. С. 518.
11. Takeichi T., Date H., Takayama Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 7. P. 1989.
12. Wrasidlo W., Augl J.M. // J. Polym. Sci. B. 1969. V. 7. № 10. P. 519.
13. Mehta R.M., Bass R.G. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 1. P. 505.
14. 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.
15. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 6. С. 1125.
16. Rusanov A.L. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. № 3. P. 589.
17. Singh R.K., Mehta R.M., Bass R.G. // High. Perform. Polym. 1995. V. 7. № 3. P. 481.

Synthesis and Study of Phenylated Poly(phenylenes) Based on bis(Arylethynyl)arylenes

M. L. Keshtov*, A. L. Rusanov*, S. V. Keshtova**, P. V. Petrovskii*, and V. M. Men'shov***

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

**Faculty of Chemistry, Moscow State University, Lenin gory, Moscow, 119899 Russia

***Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

Abstract—A series of new phenylated poly(phenylenes) soluble in a wide range of organic solvents were synthesized by the interaction of bis(cyclopentadienones) with various bis(arylethynyl)arylenes via the Diels–Alder reaction. The M_w and M_n of the synthesized polymers vary from 3.5×10^4 to 2.0×10^5 and from 7.6×10^3 to 3.3×10^4 , respectively. The T_g values of poly(phenylenes) fall in the 229–345°C range, and temperatures corresponding to the 10% weight loss in air and argon are in the 530–613 and 581–642°C intervals, respectively.