

И. М. Ткаченко, Я. Л. Кобзарь, О. В. Шекера,
член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко

Синтез 4,4'-бис(нонафторобифенил-4-оксифенил)- бис(трифторометил)метана и на его основе лестничного полиэфира, содержащего спиробисиндановые фрагменты

Разработан метод синтеза 4,4'-бис(нонафторобифенил-4-оксифенил)содержащего мономера с 1,1,1,3,3,3-гексафторпропановым фрагментом на основе декафторобифенила и 4,4'-(гексафтороизопропилиден)дифенола. Взаимодействием полученного мономера с 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисинданом синтезирован фторированный ароматический полиэфир лестничного строения, одновременно содержащий перфторированные ароматические ядра и CF_3 -группы, а также жесткие дибензодиоксиновые и спиробисиндановые фрагменты. Строение полученных мономера и полимера подтверждено методами ^1H , ^{19}F ЯМР и ИК спектроскопией. Показано, что синтезированный полиэфир имеет высокое значение температуры стеклования и характеризуется хорошей термоокислительной стабильностью.

Ключевые слова: фторированные ароматические полиэфиры, лестничные полимеры, PIM полимеры, фторированные мономеры, трифторометильные группы.

Ряд уникальных свойств фторированных ароматических полиэфиров (**ФАП**) (высокие термическая и химическая стабильность, гидрофобность, низкие значения диэлектрической проницаемости, оптических потерь и коэффициента преломления) в сочетании с простотой их синтеза делают эти полимеры перспективными для применения в микроэлектронике, оптике, электрооптике и др. [1–4].

Основными способами введения атомов фтора в состав **ФАП** является использование при их синтезе CF_3 -содержащих и фторированных в ядро ароматических мономеров. В первом случае преимущественно используется 4,4'-(гексафтороизопропилиден)дифенол (бисфенол АФ), а во втором — декафторобифенил (ДФБ) или производные гексафторобензола [1, 2].

Среди **ФАП** особый интерес представляют таковые лестничного строения, позволяющие синтезировать жесткоцепные полимеры с так называемой внутренней микропористостью (polymers of intrinsic microporosity, PIM). Известно, что такие полимеры обладают весьма высокой внутренней удельной поверхностью (вплоть до $800 \text{ м}^2/\text{г}$) [5, 6] и поэтому перспективны в качестве газоразделительных мембран [5, 7]. Особенностью строения PIM полимеров является наличие жестких лестничных (дибензодиоксиновых) фрагментов и так называемых узлов изогнутости (“sites of contortion”) для искривления основной цепи макромолекул [5, 8].

Характерная для фторированных полимеров низкая энергия когезии макромолекул, придающая улучшенную газопроницаемость и селективность фторированным мембранам [9–11], представляет несомненный интерес для создания структур лестничного типа. На данный момент известно только несколько фторированных полимеров типа PIM, синте-

зированных на основе фторированных в ядро мономеров, а именно, ДФБ [6], декафторобензофенона [6] и 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-бис(пентафторофенил)-9,10-дигидроантрацена [12], а также один CF₃-содержащий РІМ [11]. Насколько нам известно, данные о РІМ полимерах, содержащих одновременно фторированные в ядро фрагменты и CF₃-группы, а также о мономерах, сочетающих перфторированные бифениленовые и алифатические CF₃-группы, отсутствуют. Следует подчеркнуть, что CF₃-группы в составе полимерной цепи, помимо придания улучшенных газопроницаемости и селективности полимерам, повышают их растворимость без ухудшения термостабильности (“эффект фтора”), увеличивают свободный объем полимеров, а также наряду с понижением кристалличности полимеров повышают их значения температуры стеклования [11].

Цель данной работы — разработка способа синтеза бис(перфторобифенилен)содержащего мономера с алифатическими трифторометильными группами и получение на его основе **ФАП** лестничного строения, сочетающего наряду с фторированными также и жесткие дибензодиоксиновые и спиробисиндановые фрагменты.

Экспериментальная часть. Материалы. ДФБ (**1**, “Sigma-Aldrich”) и бисфенол АФ (**2**, “Acros Organics”) применяли без дополнительной очистки. Исходный 5,5',6,6'-тетрагидроксид-3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндан (**4**) получали, согласно методу W. Baker (1934). Используемые в работе растворители очищали известными методами.

*Синтез 1,2,4,5-тетрафтор-3-[4-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-{4-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторофенил)фенокси]фенил}пропан-2-ил)фенокси]-6-(пентафторофенил)бензола (**3**).*

К раствору 1 г (2,97 ммоль) бисфенола АФ в 50 мл диметилформамида (ДМФА) добавляли 0,82 г (5,94 ммоль) K₂CO₃, а затем при перемешивании вносили 7,9 г (23,76 ммоль) ДФБ. Реакционную смесь перемешивали при температуре 120 °С в течение 8 ч. После охлаждения смесь фильтровали для удаления неорганических солей, а ДМФА и избыток ДФБ отгоняли под вакуумом. Полученный таким образом мономер перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

Выход 85%. Т. пл. 189–192 °С.

¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7,04 (д, 4H, J = 8,0 Гц, Ph), 7,40 (д, 4H, J = 8,0 Гц, Ph). ¹⁹F ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: –159,91 (т, 4F, J = 20,2 Гц, Ph), –151,99 (дд, 4F, J₁ = 24,3 Гц, J₂ = 8,09 Гц, Ph), –149,45 (т, 2F, J = 24,3 Гц, Ph), –137,29...136,88 (м, 8F, Ph), –63,74 (с, 6F, –CF₃). ИК-спектр, см^{–1}: 984, 1003 (C–F), 1232 (Ph–O–Ph), 1498, 1610 (Ph).

*Синтез **ФАП** на основе мономеров **3** и **4** (**ФАП-1**).* Смесь 0,3 г (0,311 ммоль) синтезированного мономера **3**, 0,1 г (0,311 ммоль) бис(катехола) **4** растворяли в 1 мл диметилацетамида (ДМАА) и добавляли 90 мг (0,684 ммоль) K₂CO₃. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в токе азота при 155 °С в течение 2 мин и затем в смесь добавляли 0,3 мл толуола. Реакцию продолжали еще 2 мин и дополнительное количество толуола (0,3 мл) было добавлено в реакционную смесь, которую перемешивали еще 4 мин. Азеотропную смесь вода–толуол собирали в насадку Дина-Старка. Полученный полимер отфильтровывали, переосаждали из хлороформа в метанол, тщательно промывали горячей водой и сушили в вакууме при 80 °С в течение 8 ч.

Выход 90%.

¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,33 (с, 6H, –CH₃), 1,38 (с, 6H, –CH₃), 2,20 (д, 2H, J = 10,5 Гц, –CH₂–), 2,35 (д, 2H, J = 10,5 Гц, –CH₂–), 6,48 (д, 2H, J = 8,8 Гц, Ph), 6,82 (уш. с, 2H, Ph), 7,04 (уш. с, 4H, Ph), 7,40 (уш. с, 4H, Ph). ¹⁹F ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: –161,78 (уш. с, 2F, Ph), –152,65 (д, 4F, J = 24,3 Гц Ph), –140,83 (уш. с, 2F, Ph), –138,13 (уш. с, 2F, Ph), –137,24 (уш. с, 2F, Ph). ИК-спектр, см^{–1}: 989, 1009 (C–F), 1227 (Ph–O–Ph), 1481, 1608 (Ph).

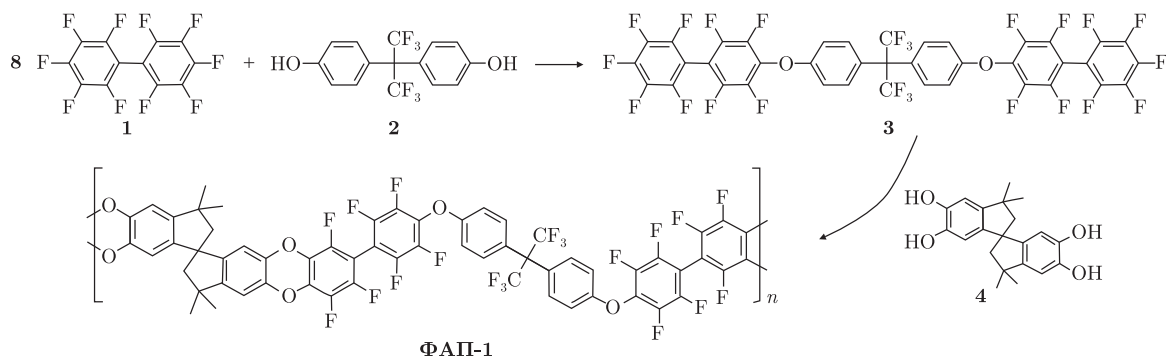


Рис. 1. Схема синтеза мономера **3** и полиэфира **ФАП-1**

Методы исследования. ^1H и ^{19}F ЯМР спектры снимали на спектрометре Bruker Avance DRX 500 при частоте 500 и 188,14 МГц соответственно при 25 °С в CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в CDCl_3 ($\delta = 7,25$). Химические сдвиги ^{19}F ЯМР спектров приведены относительно CFCl_3 . ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали с помощью ИК-спектрометра с преобразованием Фурье "TENSOR 37" в области поглощения $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr. Характеристическую вязкость ($[\eta]$) **ФАП** определяли с помощью вискозиметра Убеллоде в хлороформе при 25 °С, температуру стеклования (T_g) — методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Q-2000 TA Instruments (США). Нагрев проводили в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 20 град/мин в области температур 25–250 °С, погрешность измерений не превышала 3%. Термостабильность полимера исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Q-50 TA Instruments (США) на воздухе при скорости нагревания 20 град/мин в области температур 25–700 °С.

Результаты и их обсуждение. Лестничные РІМ полимеры получают в результате двойного ароматического нуклеофильного замещения активированных атомов галогена гидроксильными группами тетраолов различного строения. В результате такой реакции образуются жесткие дибензодиоксиновые фрагменты [5]. В качестве узлов изогнутости в РІМ полимерах используются, как правило, спиробисиндановые фрагменты, основным способом введения которых является применение бис(катехола) — 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3',3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана [5]. Наличие указанных фрагментов препятствует плотной упаковке полимерных цепей, приводящее к повышению свободного объема РІМ полимеров [5–7].

С целью получения лестничного РІМ полимера типа с одновременным содержанием перфторированных ароматических ядер и CF_3 -групп, наряду с дибензодиоксиновыми и спиробисиндановыми фрагментами, разработан способ синтеза нового бис(нонафторобифенил)содержащего мономера с гексафторопропановым фрагментом (рис. 1). Активность к нуклеофильному замещению атомов фтора в *para*- и *ortho*-положениях нафторобифениленовых фрагментов такого мономера позволяет ввести в состав полимеров дибензодиоксиновые фрагменты при сохранении перфторированных ароматических ядер.

Указанный мономер синтезировали взаимодействием избытка ДФБ (соединение **1**) с бисфенолом АФ (соединение **2**) в среде ДМФА и присутствии K_2CO_3 как основания.

Для предотвращения образования олигомерных продуктов при синтезе мономера **3** использовали избыток ДФБ, который можно легко извлечь вакуумной отгонкой. Бис(катехол)

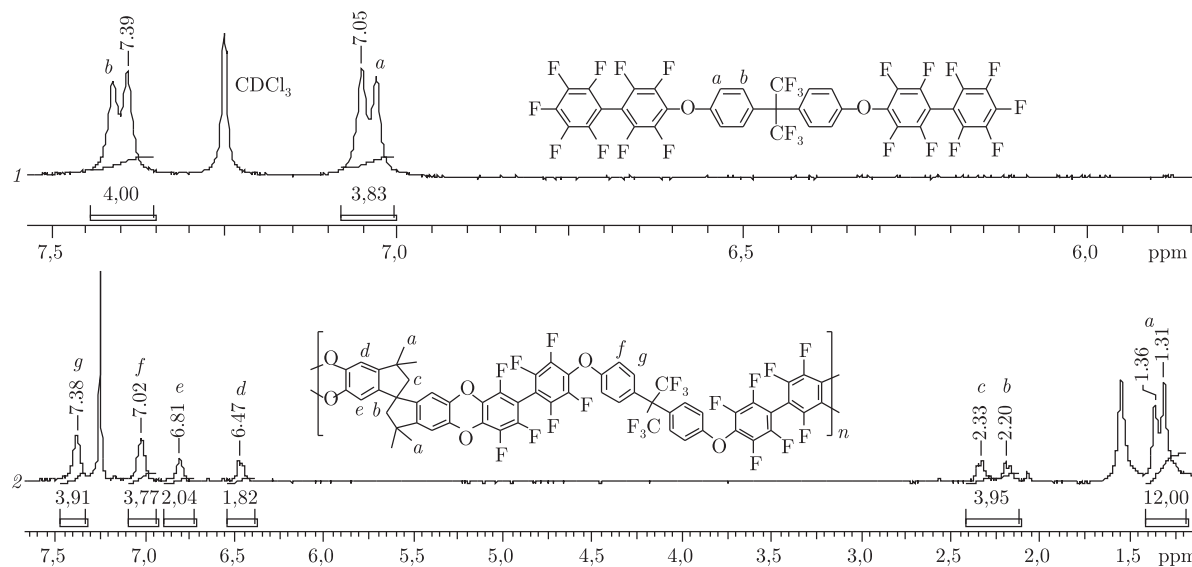


Рис. 2. ^1H ЯМР спектры мономера **3** (спектр 1) и полимера **ФАП-1** (спектр 2)

3 представляет собой белый порошок, растворимый в ДМФА, тетрагидрофуране, хлороформе, бензоле и нерастворимый в спиртах, гексане, декане.

В ИК-спектре мономера **3** отсутствует широкая полоса поглощения при $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, соответствующая гидроксильным группам исходного бисфенола АФ. Также в ИК-спектре мономера **3** содержатся характерные полосы поглощения при 984 , 1232 и 1498 см^{-1} , которые указывают на колебания связей $\text{C}\text{--}\text{F}$, $\text{Ar}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ar}$ и $\text{--C}\text{=C--}$ ароматических ядер соответственно.

Строение фторированного мономера **3** подтверждено также с помощью ^1H и ^{19}F ЯМР спектроскопии (рис. 2). Об образовании мономера **3** свидетельствует исчезновение синглета, отвечающего протонам OH -групп исходного бисфенола АФ. При этом в области ароматических протонов сохраняются два эквивалентных дублета, характерных для ароматических ядер бисфенола АФ. В спектре ^{19}F ЯМР мономера **3** содержится как синглет от шести эквивалентных атомов фтора гексафторпропанового фрагмента, так и соответствующие химические сдвиги, характерные для наонафторобифениленовых фрагментов (рис. 3).

В научной литературе известно два способа синтеза РИМ полимеров: низко- и высокотемпературный соответственно при $55\text{--}65$ и $155\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Для синтеза **ФАП-1** с чередующимися вдоль цепи фторированными в ядро фрагментами и CF_3 -группами, а также дибензодиоксиновыми и спиробисиндановыми фрагментами (см. рис. 1) нами выбран второй способ, который позволяет значительно сократить время реакции вплоть до нескольких минут. Синтез полимера проводили в среде ДМАА и присутствии K_2CO_3 как основания. Полученный лестничный полиэфир хорошо растворим в хлороформе, тетрагидрофуране, но ограничено в ДМФА, что характерно для РИМ полимеров [13]. Значение характеристической вязкости для **ФАП-1** составило $0,28\text{ дл/г}$.

Отсутствие характеристической полосы в ИК-спектре полученного **ФАП-1**, отвечающей OH -группам бис(катехола) **4**, указывает на вступление этих групп в реакцию поликонденсации. Два синглета при $6,09$ и $6,52\text{ м.д.}$, отличительные для протонов гидроксильных групп мономера **4**, также отсутствуют и в ^1H ЯМР спектре **ФАП-1**. Остальные химичес-

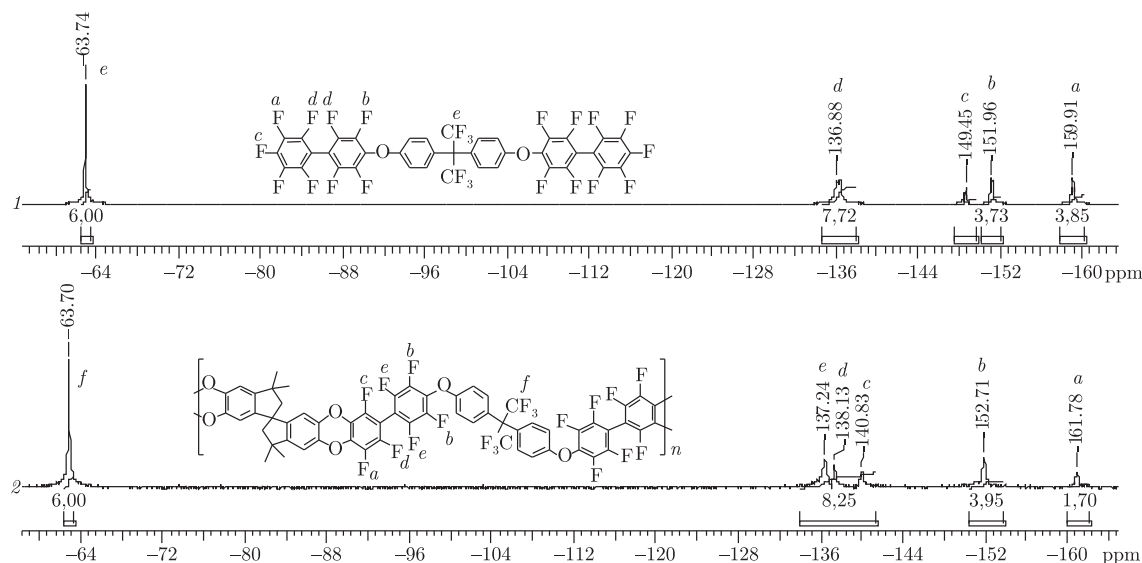


Рис. 3. ^{19}F ЯМР спектры мономера **3** (спектр 1) и полимера **ФАП-1** (спектр 2)

кие сдвиги в ^1H ЯМР спектре **ФАП** (см. рис. 2) соответствуют предложенной структуре полимера (см. рис. 1).

Аналогично ^{19}F ЯМР спектру мономера **3**, в ^{19}F ЯМР спектре синтезированного **ФАП-1** содержится один синглет при 63,7 м. д., характерный для CF_3 -групп (см. рис. 3). В то же время в ^{19}F ЯМР спектре происходит перераспределение химических сдвигов, отвечающих ароматическим атомам фтора в сравнение с ^{19}F ЯМР спектром мономера **3**. Эти данные указывают на присутствие в полимере перфторированных бифениловых фрагментов с учетом двойного замещения атомов фтора в *пара*- и *орто*-положениях нафтагробифениловых фрагментов (рис. 3).

Из литературных данных известно, что высокая жесткость макромолекул РИМ полимеров приводит к увеличению их значений T_c , которые превышают температуру разложения данных соединений [5]. Для синтезированного **ФАП-1** значение T_c равно 299 °С.

По данным ТГА, полученный **ФАП-1** характеризуется высокой термоокислительной стабильностью. Так, температура 5%-й потери массы **ФАП-1** равна 440 °С. Это же значение для описанных в литературе РИМ полимеров находится в интервале температур от 370 до 500 °С [5–7, 11].

Таким образом, предложен способ синтеза мономера, сочетающего перфторобифениловые и алифатические трифторометильные группы, и на его основе лестничного полиэфира РИМ типа. Благодаря наличию в составе синтезированного полимера жестких дибензодиксиновых и спиробисиндановых звеньев, а также указанных фторированных фрагментов, следует ожидать, что такой полимер будет обладать высокой удельной площадью поверхности (аналогично всем РИМ полимерам) и улучшенными газотранспортными характеристиками. Полученный мономер также перспективен для синтеза простых линейных фторированных полиэфиров с низкими значениями диэлектрической проницаемости, оптических потерь и коэффициента преломления.

Цитированная литература

1. Shevchenko V. V., Tkachenko I. M., Shekera O. V. Nucleus-fluorinated aromatic polyethers // Polym. Sci., Ser. B. – 2010. – **52**, No 7–8. – P. 408–430.

2. *Dhara M. G., Banerjee S.* Fluorinated high-performance polymers: poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups // *Prog. Polym. Sci.* – 2010. – **35**, No 8. – P. 1022–1077.
3. *Ghosh A., Banerjee S.* Sulfonated fluorinated-aromatic polymers as proton exchange membranes // *e-Polymers.* – 2014. – **14**, No 4. – P. 227–257.
4. *Maier G.* Low dielectric constant polymers for microelectronics // *Prog. Polym. Sci.* – 2001. – **26**, No 1. – P. 3–65.
5. *McKeown N. B.* Polymers of Intrinsic Microporosity // *ISRN Mater. Sci.* – 2012. – **2012**. – Article ID 513986, P. 1–16.
6. *Budd P. M., Bader S. G., Makhseed S., McKeown N. B., Msayib K. J., Tattershall C. E.* Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials // *Chem. Commun.* – 2004. – No 2. – P. 230–231.
7. *Budd P. M., Makhseed S. M., Ghanem B. S., Msayib K. J., Tattershall C. E., McKeown N. B.* Microporous polymeric materials // *Mater. Today.* – 2004. – **7**, No 4. – P. 40–46.
8. *Carta M., Msayib K. J., Budd P. M., McKeown N. B.* Novel spirobisindanes for use as precursors to polymers of intrinsic microporosity // *Org. Lett.* – 2008. – **10**, No 13. – P. 2641–2643.
9. *Cui Z., Drioli E., Lee Y. M.* Recent progress in fluoropolymers for membranes // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – **39**, No 1. – P. 164–198.
10. *Yampolskii Y.* Polymeric gas separation membranes // *Macromolecules.* – 2012. – **45**, No 8. – P. 3298–3311.
11. *Du N., Robertson G. P., Song J., Pinnau I., Thomas S., Guiver M. D.* Polymers of intrinsic microporosity containing trifluoromethyl and phenylsulfone groups as materials for membrane gas separation // *Macromolecules.* – 2008. – **41**, No 24. – P. 9656–9662.
12. *Makhseed S., Samuel J., Bumajdad A., Hassan M.* Synthesis and characterization of fluoropolymers with intrinsic microporosity and their hydrogen adsorption studies // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – **109**, No 4. – P. 2591–2597.
13. *Song J., Du N., Dai Y., Robertson G. P., Guiver M. D., Thomas S., Pinnau I.* Linear high molecular weight ladder polymers by optimized polycondensation of tetrahydroxytetramethylspirobisindane and 1,4-dicyanotetrafluorobenzene // *Macromolecules.* – 2008. – **41**, No 20. – P. 7411–7417.

References

1. *Shevchenko V. V., Tkachenko I. M., Shekera O. V.* *Polym. Sci., Ser. B.*, 2010, **52**, No 7–8: 408–430.
2. *Dhara M. G., Banerjee S.* *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, No 8: 1022–1077.
3. *Ghosh A., Banerjee S.* *e-Polymers.*, 2014, **14**, No 4: 227–257.
4. *Maier G.* *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**, No 1: 3–65.
5. *McKeown N. B.* *ISRN Mater. Sci.*, 2012, **2012**, Article ID 513986: 1–16.
6. *Budd P. M., Bader S. G., Makhseed S., McKeown N. B., Msayib K. J., Tattershall C. E.* *Chem. Commun.*, 2004, No 2: 230–231.
7. *Budd P. M., Makhseed S. M., Ghanem B. S., Msayib K. J., Tattershall C. E., McKeown N. B.* *Mater. Today*, 2004, **7**, No 4: 40–46.
8. *Carta M., Msayib K. J., Budd P. M., McKeown N. B.* *Org. Lett.*, 2008, **10**, No 13: 2641–2643.
9. *Cui Z., Drioli E., Lee Y. M.* *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, No 1: 164–198.
10. *Yampolskii Y.* *Macromolecules*, 2012, **45**, No 8: 3298–3311.
11. *Du N., Robertson G. P., Song J., Pinnau I., Thomas S., Guiver M. D.* *Macromolecules*, 2008, **41**, No 24: 9656–9662.
12. *Makhseed S., Samuel J., Bumajdad A., Hassan M.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **109**, No 4: 2591–2597.
13. *Song J., Du N., Dai Y., Robertson G. P., Guiver M. D., Thomas S., Pinnau I.* *Macromolecules*, 2008, **41**, No 20: 7411–7417.

І. М. Ткаченко, Я. Л. Кобзар, О. В. Шекера,
член-кореспондент НАН України В. В. Шевченко

**Синтез 4,4'-біс(нонафторобіфеніл-4-оксифеніл)-
біс(трифторометил)метану та на його основі драбинчастого
поліетеру, що містить спіробісінданові фрагменти**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Розроблено метод синтезу 4,4'-біс(нонафторобіфеніл-4-оксифеніл)вмісного мономеру з 1,1,1,3,3,3-гексафторопропановим фрагментом на основі декафторобіфенілу та 4,4'-(гексафтороізопропіліден)дифенілу. Взаємодією отриманого мономеру з 5,5',6,6'-тетрагідроксиди-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спіробісінданом синтезовано фторований ароматичний поліетер драбинчастої будови, який одночасно містить перфторовані ароматичні ядра та CF₃-групи, а також жорсткі дібензодіоксидові та спіробісінданові фрагменти. Будову отриманих мономеру й полімеру підтверджено методами ¹H, ¹⁹F ЯМР і ІЧ спектроскопії. Показано, що синтезований поліетер має високі значення температури склування та характеризується гарною термоокиснювальною стабільністю.

Ключові слова: фторовані ароматичні поліетери, драбинчасті полімери, PIM полімери, фторовані мономери, трифторометильні групи.

I. M. Tkachenko, Ya. L. Kobzar, O. V. Shekera,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. V. Shevchenko

**Synthesis of 4,4'-bis(nonafluorobiphenyl-4-oxyphenyl)-
bis(trifluoromethyl)methane and a ladder polyether with spirobisindane
fragments on its base**

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

A method of synthesis of 4,4'-bis(nonafluorobiphenyl-4-oxyphenyl)-containing monomer with 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane fragment based on decafluorobiphenyl and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphenol is developed. Ladder-type fluorinated aromatic polyether having both perfluorinated aromatic units and CF₃-groups, as well as both rigid dibenzodioxin and spirobisindane fragments, is synthesized by the interaction of the obtained monomer with 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane. The structures of the prepared monomer and the polymer were determined using ¹H, ¹⁹F NMR and IR spectroscopy techniques. It is shown that the synthesized polyether has high glass transition temperature and good thermo-oxidative stability.

Keywords: fluorinated poly(arylene ether)s, ladder polymers, PIM polymers, fluorinated monomers, trifluoromethyl groups.