

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-гексафторопропановым 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<sub>3</sub>-группы, а также жесткие дибензодиоксиновые и спиробисиндановые фрагменты. Строение полученных мономера и полимера подтверждено методами <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>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<sub>3</sub>-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 м<sup>2</sup>/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  $\text{CF}_3$ -содержащий РИМ [11]. Насколько нам известно, данные о РИМ полимерах, содержащих одновременно фторированные в ядро фрагменты и  $\text{CF}_3$ -группы, а также о мономерах, сочетающих перфторированные бифениленовые и алифатические  $\text{CF}_3$ -группы, отсутствуют. Следует подчеркнуть, что  $\text{CF}_3$ -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'-тетрагидроксиди-3,3,3',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)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 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.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,04 (д, 4H,  $J = 8,0$  Гц, Ph), 7,40 (д, 4H,  $J = 8,0$  Гц, Ph).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: –159,91 (т, 4F,  $J = 20,2$  Гц, Ph), –151,99 (дд, 4F,  $J_1 = 24,3$  Гц,  $J_2 = 8,09$  Гц, Ph), –149,45 (т, 2F,  $J = 24,3$  Гц, Ph), –137,29...136,88 (м, 8F, Ph), –63,74 (с, 6F,  $-\text{CF}_3$ ). ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 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 диметил-ацетамида (ДМАА) и добавляли 90 мг (0,684 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . 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%.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,33 (с, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,38 (с, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,20 (д, 2H,  $J = 10,5$  Гц,  $-\text{CH}_2-$ ), 2,35 (д, 2H,  $J = 10,5$  Гц,  $-\text{CH}_2-$ ), 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).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , 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,  $\text{cm}^{-1}$ : 989, 1009 (C–F), 1227 (Ph–O–Ph), 1481, 1608 (Ph).

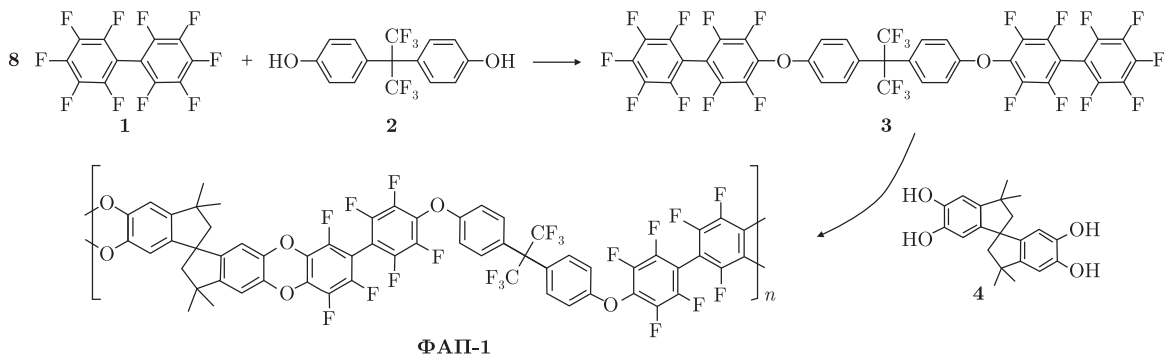


Рис. 1. Схема синтеза мономера **3** и полиэфира **ФАП-1**

**Методы исследования.**  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры снимали на спектрометре Bruker Avance DRX 500 при частоте 500 и 188,14 МГц соответственно при 25 °С в  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги для  $^1\text{H}$  ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7,25$ ). Химические сдвиги  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектров приведены относительно  $\text{CFCl}_3$ . ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали с помощью ИК-спектрометра с преобразованием Фурье “**TENSOR 37**” в области поглощения 600–4000  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках KBr. Характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) **ФАП** определяли с помощью вискозиметра Убеллоде в хлороформе при 25 °С, температуру стеклования ( $T_c$ ) — 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 РИМ 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 РИМ 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 РИМ полимеров [5–7].

С целью получения лестничного РИМ полимера типа с одновременным содержанием перфторированных ароматических ядер и  $\text{CF}_3$ -групп, наряду с дибензодиоксиновыми и спиробисиндановыми фрагментами, разработан способ синтеза нового бис(нонафторобифенил)содержащего мономера с гексафторпропановым 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  $\text{K}_2\text{CO}_3$  как основания.

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

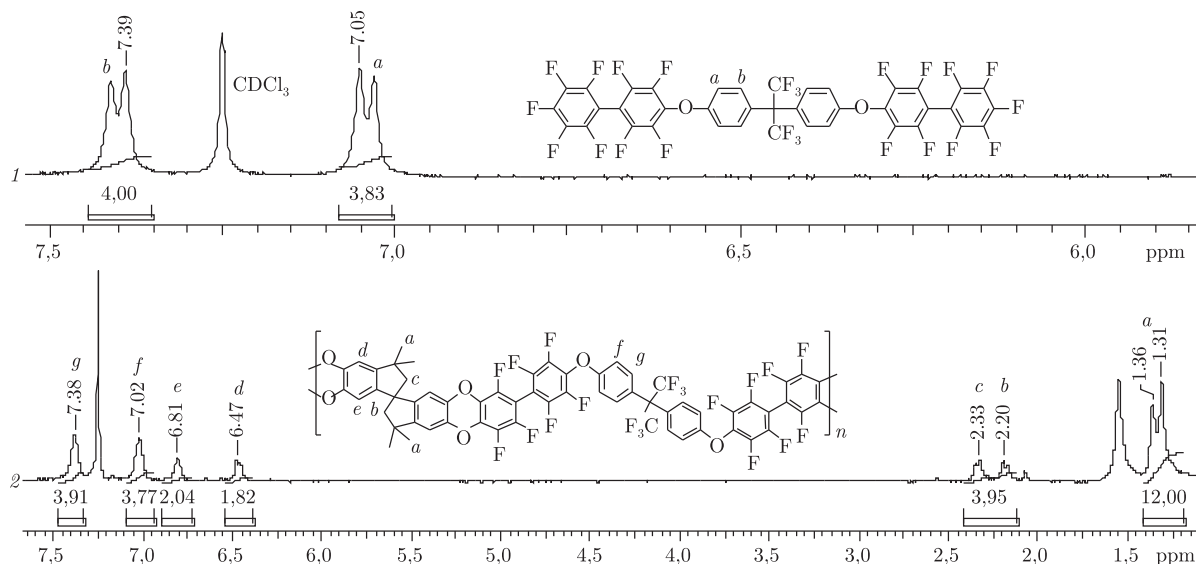


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры мономера **3** (спектр 1) и полимера **ФАП-1** (спектр 2)

**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  $1498\text{ см}^{-1}$ , которые указывают на колебания связей  $\text{C}\text{--}\text{F}$ ,  $\text{Ar}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ar}$  и  $\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$  ароматических ядер соответственно.

Строение фторированного мономера **3** подтверждено также с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии (рис. 2). Об образовании мономера **3** свидетельствует исчезновение синглета, отвечающего протонам ОН-групп исходного бисфенола АФ. При этом в области ароматических протонов сохраняются два эквивалентных дублета, характерных для ароматических ядер бисфенола АФ. В спектре  $^{19}\text{F}$  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  $\text{CF}_3$ -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  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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 ОН-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  $^1\text{H}$  ЯМР спектре **ФАП-1**. Остальные химичес-

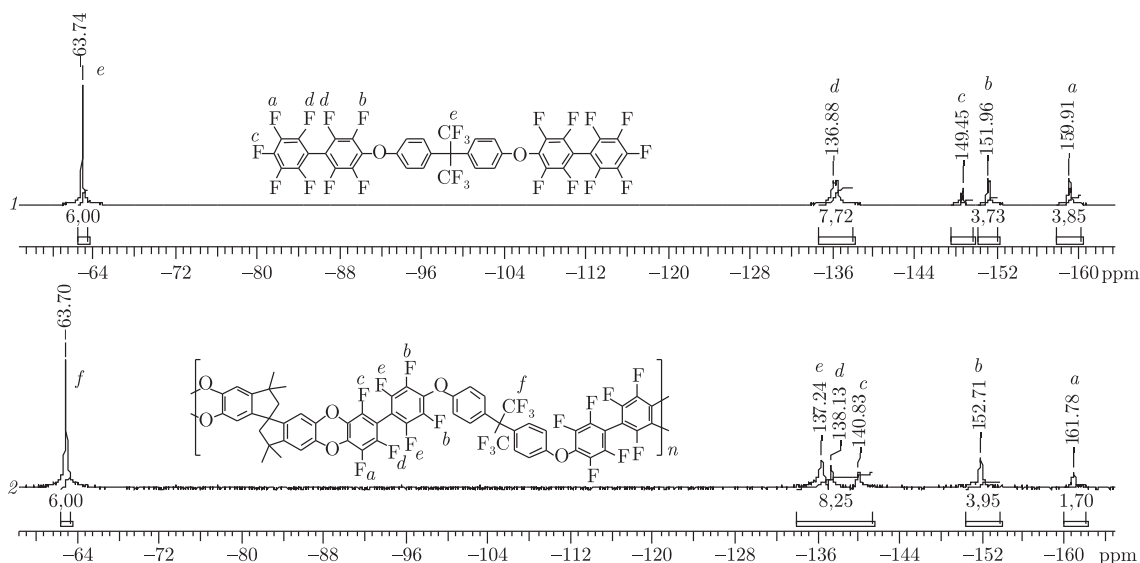


Рис. 3.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры мономера **3** (спектр 1) и полимера **ФАП-1** (спектр 2)

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

Аналогично  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектру мономера **3**, в  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектре синтезированного **ФАП-1** содержится один синглет при 63,7 м. д., характерный для  $\text{CF}_3$ -групп (см. рис. 3). В то же время в  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектре происходит перераспределение химических сдвигов, отвечающих ароматическим атомам фтора в сравнение с  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектром мономера **3**. Эти данные указывают на присутствие в полимере перфторированных бифениленовых фрагментов с учетом двойного замещения атомов фтора в *para*- и *ortho*-положениях нафтаборифениленовых 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 перфторобифениленовые 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.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 17.03.2015

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'-тетрагідрокси-3,3',3',3'-тетраметил-1,1'-спіробісінданом синтезовано фторований ароматичний поліетер драбинчастої будови, який одночасно містить перфторовані ароматичні ядра та CF<sub>3</sub>-групи, а також жорсткі дібензодіоксидові та спіробісінданові фрагменти. Будову отриманих мономеру й полімеру підтверджено методами <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F 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 CF<sub>3</sub>-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 <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F 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.