

Использование палладий-катализируемого кросс-сочетания в синтезе полимеров, содержащих виниленовые и ацетиленовые группы

А.Л.Русанов, И.А.Хотина, М.М.Бегретов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085

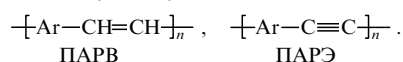
Рассмотрен метод синтеза полисопряженных полиариленивиниленов и полиарилениэтиниленов реакцией поликонденсации, катализируемой комплексами палладия.
Библиография — 134 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1162
II. Синтез полиариленивиниленов	1163
III. Синтез полиарилениэтиниленов	1169
IV. Заключение	1176

I. Введение

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется синтезу новых π -сопряженных полимеров и изучению их химических и физических свойств.^{1–4} В этот период были получены полиацетилен,⁵ полидиацетилен⁶ и многочисленные полиарилены, содержащие ароматические карбо- и гетероциклы,^{7–10} среди них особый интерес представляют так называемые полиариленивинилены (ПАРВ) и полиарилениэтинилены (ПАРЭ)



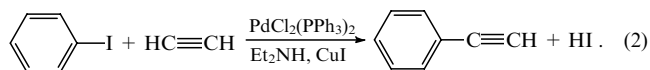
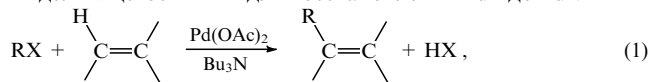
Для этих полимеров характерны высокая электропроводность,^{1, 11, 12} сравнительно высокая нелинейная оптическая активность третьего порядка¹³ и электролюминесцентная активность.^{14, 15} Особенно актуальным представляется использование их в качестве материалов для светоиспускающих диодов.^{16–20}

Ранее эти полимеры получали по реакции Виттига²¹ и конденсацией по Мак Марри.^{22, 23} Однако из-за нерастворимости полиариленинов их синтез обычно осуществляют или через водорастворимые промежуточные соединения, или через продукты метатезиса соответствующих циклических соединений.^{24–26} Оба метода включают стадию термического элиминирования низкомолекулярных продуктов,

которая протекает незначительно, в результате чего конечные продукты содержат примеси, что приводит к уменьшению электроактивности этих материалов.^{27, 28}

Херхольд с сотр.^{29, 30} для получения растворимых фенилзамещенных ПАРВ использовал реакцию дегалогенирования *l*-ксилиленовых систем; однако этот подход имеет те же недостатки, что и перечисленные выше двухстадийные методы.^{24–26}

Большая часть работ по синтезу полимеров типа ПАРВ и ПАРЭ базируется на исследованиях Хека^{31–38} и Соногашеры,^{39–41} посвященных изучению взаимодействия алкенов и ацетиленов с алифатическими или ароматическими иодидами или бромидными в присутствии комплексов Pd⁰ или Pd^{II}. Реакции обычно проводят либо в присутствии 1–5 мол.% палладиевой соли, либо в присутствии комплексов Pd⁰ и Pd^{II} с Ph₃P или другими лигандами, CuI как промотора и какого-либо основания (амин), необходимо для нейтрализации выделяющегося HX и для восстановления Pd^{II} до Pd⁰.



В целом реакция Хека сводится к двум основным стадиям:³⁸ первая — получение органопалладиевой соли окислительным присоединением, вторая — присоединение соли к алкену или ацетилену с последующим отщеплением гидрида палладия и образованием продукта сочетания. Селективность этого процесса определяется условиями реакции и особенно применяемой каталитической системой. Так, при использовании системы Pd–AsR₃ имеет место сочетание двух молекул арилгалогенида; выход димера ~ 55%.⁴²

Более подробно механизм этого процесса представлен в работе⁴³ на примере образования диарилацетилена:

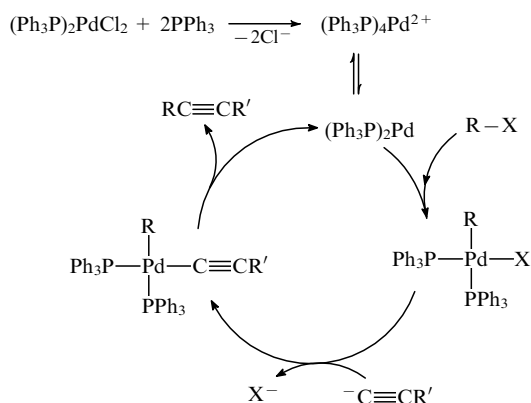
А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135 – 6372.

И.А.Хотина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135 – 9327.

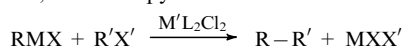
М.М.Бегретов. Аспирант той же лаборатории.

Область научных интересов авторов: синтез и свойства полигетероариленинов, реакции поликонденсации, катализируемые переходными металлами.

Дата поступления 28 января 1997 г.



Широкое применение для синтеза ПАРВ и ПАРЭ нашли также реакции металлоорганических реагентов (реактивов Гриньяра) с галогензамещенными органическими соединениями, катализируемые солями Pd или Ni.^{44–50}



M = Mg, Zn, SnBu₂; M' = Pd, Ni; L = PPh₃;
X, X' = Hal; R = Alk, R' = Alk, Ar, alkenyl, alkynyl.

Механизм этих реакций сходен с механизмом реакций (1) и (2): на первой стадии из реактива Гриньяра и палладий(или никель)фосфинового комплекса образуется органопалладиевая (или никелевая) соль, которая в результате реакций с алкил-, арил-, алкенил- или алкинилгалогенидами дает продукты сочетания.

И, наконец, ПАРВ и ПАРЭ получают взаимодействием арилгалогенидов с алкинильными соединениями в присутствии комплексов Pd и катализаторов межфазного переноса.^{51–53}

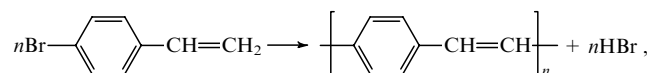
Все описанные выше процессы сопровождаются образованием значительного количества побочных продуктов,⁵⁴ в силу чего рассматриваемые реакции кросс-сочетания не являются идеальными методами для получения полимеров,⁹ тем не менее все эти реакции в разное время были использованы для получения ПАРВ и ПАРЭ.

В последнее десятилетие для синтеза ПАРВ и ПАРЭ применяют в основном прямые одностадийные реакции арилгалогенидов с винил- и этинилсодержащими соединениями, катализируемые комплексами переходных металлов,^{7–9} в первую очередь, комплексами палладия.

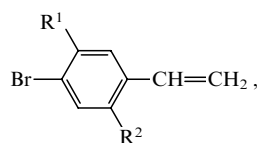
II. Синтез полиариленивиниленов

Уже в первых публикациях по синтезу ПАРВ с применением Pd-катализируемого кросс-сочетания^{55–57} были рассмотрены различные варианты этих процессов, а именно, гомополиконденсация 4-бромстирола,⁵⁶ взаимодействие *n*-дивиниларенов с дигалогенаренами,⁵⁵ взаимодействие этилена с дигалогенаренами.⁵⁷

Гомополиконденсация 4-бромстирола,⁵⁶ осуществленная в соответствии со схемой



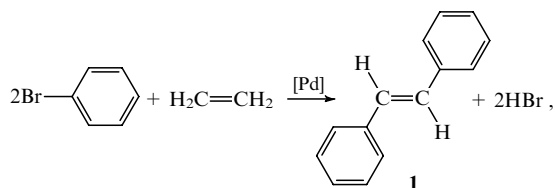
приводит к нерастворимому ПАРВ, что обуславливает низкую молекулярную массу этого полимера. Несмотря на принципиальную возможность⁵⁷ использования в этой реакции замещенных 4-бромстиролов общей формулы



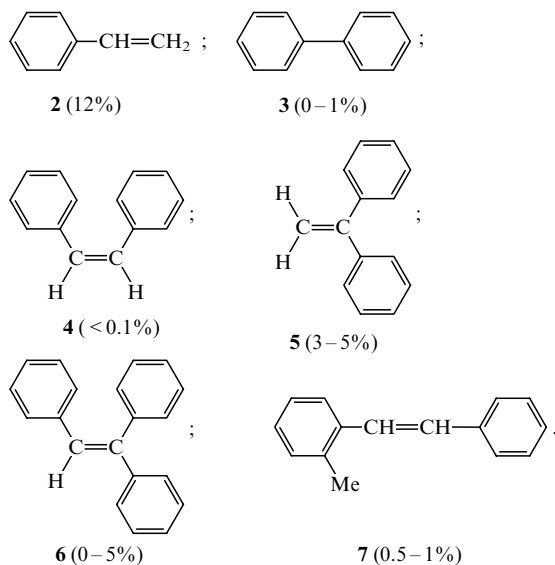
R¹ = H, R² = Me, Ph, CF₃; R¹ = R² = Me.

на основе которых могут быть получены полимеры с улучшенной растворимостью, этот метод синтеза ПАРВ не получил значительного развития.

Большее распространение получил метод, в основе которого лежит взаимодействие этилена с дигалогенаренами, что связано с доступностью исходных реагентов. Хайтцем с сотр.^{43, 54, 57–60} проведены систематические исследования этой реакции. В качестве модельной была выбрана реакция этилена с двукратным мольным количеством бромбензола



которая осуществлялась в присутствии каталитической системы ацетат палладия – трис(*o*-толил)фосфин – триэтиламин. Найдено, что наряду с целевым *транс*-стильбеном **1** (выход 75–95%) образуются также соединения **2–7**:



Механизм, предложенный Хекком,³⁵ объясняет образование этих соединений. Стирол (**2**) получается при использовании избытка этилена в результате протекания побочных реакций бромбензола; бифенил (**3**) — в реакции арилирования бромбензола; *цис*-стильбен (**4**) — в результате конформационных превращений промежуточного комплекса; 1,1-дифенилэтилен (**5**) — в результате α,β-присоединения промежуточно образующегося Pd-арильного комплекса к олефину; трифенилэтилен (**6**) — при дополнительном арилировании стильбена; *транс*-1-фенил-2-*o*-толилэтилен (**7**) является продуктом взаимодействия этилена или стирола с трис(*o*-толил)фосфином, используемым в качестве сокатализатора.⁵⁴

Побочные реакции олефина с сокатализатором и реакции дегалогенирования могут приводить к ограничению молекулярной массы полимера, в то время как образование диарильных соединений не должно препятствовать росту

макромолекул. Присутствие среди продуктов реакции трифенилэтилена может приводить к возникновению сшитых полимеров.⁵⁴

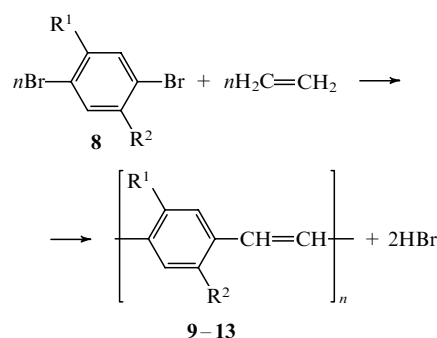
Варьированием таких факторов, как природа галогена и заместителей в галогенарене, состав и количество катализатора, природа растворителя, температура реакции и давление этилена, можно добиться получения целевого *транс*-стильбена с максимальным выходом и если не подавить побочные процессы, то существенно уменьшить их роль.⁵⁴

Проведенные исследования показали, что: а) в качестве галогенаренов наиболее целесообразно использовать бромарены (хлорарены обладают низкой реакционной способностью, а применение иодаренов в ряде случаев снижает селективность процесса по сравнению с бромаренами); б) при использовании бромаренов необходимо вводить сокатализатор — трис(*о*-толил)фосфин, — тогда как при использовании иодаренов сокатализатор не обязателен; в) электроноакцепторные заместители в галогенаренах ускоряют реакцию, а электронодонорные — нет; г) уменьшение количества катализатора — ацетата палладия — ведет к увеличению выхода основного продукта и уменьшению выходов побочных продуктов (за исключением 1,1-дифенилэтилена); д) природа растворителя (ацетонитрил, метанол, ДМФА, *N*-метилпирролидон (*N*-МП), *N*-метилкапролактан, ДМСО) влияет на выход продукта (наибольший выход *транс*-стильбена достигается при использовании ДМФА); е) увеличение температуры приводит к возрастанию скорости основной реакции, при этом селективность падает (температура 50–100°C способствует максимальному выходу *транс*-стильбена); ж) проведение реакции при низких давлениях этилена способствует образованию стильбена, а при высоких — стирила.

В работе⁵⁷ проведено систематическое исследование реакций незамещенного, моно- и дизамещенных *n*-дибромбензолов (**8**) с этиленом, протекающих в соответствии со схемой 1.

Синтез ПАВ **9–13** осуществляли в ДМФА с использованием каталитической системы Pd(OAc)₂–P(Tol-*o*)₃–NEt₃ при 100°C в течение 20 ч. Во всех случаях из реакционной смеси выделяли две фракции — растворимую и нерастворимую в ДМФА. Изучение этих фракций методом высокотемпературной гелипроникающей хроматографии (ГПХ) (табл. 1) показало, что нерастворимые в ДМФА фракции (за исключением незамещенного ПАВ **9**) являются более высокомолекулярными. Нерастворимые в ДМФА фракции растворяются в *N*-метилкапролактаме при 140°C, причем молекулярная масса полимера зависит от его растворимости. В ряду синтезированных полимеров все замещенные ПАВ **10–13** растворимы лучше незамещенного продукта **9**, а наибольшей растворимостью обладает фенилзамещенный полимер **12**. Он хорошо растворим в хлороформе и стиrole.

В работах^{58–60} синтез ПАВ также проведен в соответствии со схемой 1, однако время реакции было увеличено до 48 ч, а в качестве растворителя был выбран хлороформ.

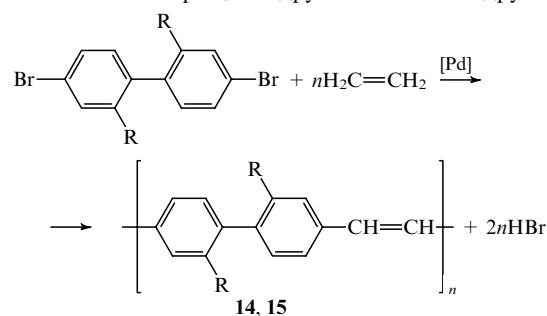


R¹ = H; R² = H (**9**), Me (**10**), CF₃ (**11**), Ph (**12**);
R¹ = R² = Me (**13**).

Использовали 1,4-дибромиды **8**, содержащие следующие заместители: R¹ = H, R² = H, Me, Ph, CF₃, F, NO₂; R¹ = F, R² = CF₃. Во всех случаях полученные ПАВ содержали две фракции — растворимую и нерастворимую в хлороформе; выход первой фракции составлял 0–55%.

С целью получения более растворимых ПАВ в работах^{58–60} помимо синтеза по схеме 1 были реализованы еще два подхода: в первом в качестве исходных были использованы замещенные и незамещенные 4,4'-дибромбифенилы; во втором в реакцию с этиленом одновременно вводили по меньшей мере два дигалогенарена различной структуры.

Выбор 4,4'-дибромбифенила обусловлен некопланарностью бензольных колец в бифенильном фрагменте и возможностью их вращения друг относительно друга.



R = H (**14**), Me (**15**).

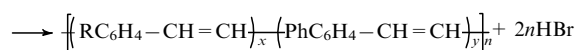
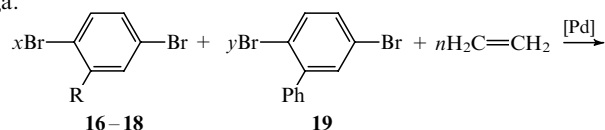
Введение заместителей в дибромбифениловый мономер приводит к увеличению степени некопланарности этих звеньев в получающемся сополимере и, как следствие, к уменьшению длины сопряженных участков в цепи ПАВ. Это находит свое отражение в физических свойствах полимера. Так, ПАВ **14** на основе 4,4'-дибромбифенила не плавится и не растворяется в органических растворителях; он окрашен в слабо-желтый цвет. В то же время ПАВ **15** на основе 2,2'-диметил-4,4'-дибромбифенила бесцветен, он является плавким полимером и прекрасно растворяется в хлороформе и *N*-МП; его молекулярная масса, определенная методом ГПХ, составляет 10 700.

Таблица 1. Средневесовые молекулярные массы (M_w), температуры размягчения ($T_{\text{разм}}$) и начала разложения ($T_{\text{нач.разл}}$), а также состав ПАВ **9–13**.⁵⁷

ПАВ	R ¹	R ²	M_w		$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач.разл}}, ^\circ\text{C}$		Содержание Br, %	
			I фракция ^a	II фракция ^b		I фракция	II фракция	I фракция	II фракция
9	H	H	< 500	—	—	150	200	—	9.87
10	H	Me	1700	12700	150	200	210	2.21	—
11	H	CF ₃	1000	3120	175	205	238	1.15	—
12	H	Ph	8000	—	155	210	290	0.71	—
13	Me	Me	900	2600	—	190	205	—	9.87

^a Определяли методом ГПХ с использованием полистирола в качестве стандарта. ^b Определяли методом ГПХ с использованием дифениленсульфида в качестве стандарта. ^c Определены на поляризационном микроскопе при скорости нагревания 10°C·мин^{−1}.

Уменьшение структурной регулярности ПАРВ, которое достигается взаимодействием этилена с различными замещенными дибромбензолами, лежит в основе второго подхода.



R = H (16), Me (17), NO₂ (18).

Некоторые характеристики полученных по второму пути статистических сополимеров⁵⁹ приведены в табл. 2. Как и следовало ожидать, сополимеры с различными заместителями в фениловых фрагментах во многих случаях обла-

Таблица 2. Некоторые характеристики статистических сополимеров, полученных на основе замещенных *n*-дибромбензолов 16–18 и 2,5-дибромбифенила (19).⁵⁹

R	x	y	Выход, ^a %	T _{ст} , °C	Фракция A, ^b %	M _w ^c	Растворимость ^d в N-МП при 150°C
H	0.50	0.50	78	133	33	2030	о.р
Me	0.50	0.50	93	154	67	4100	р
NO ₂	0.02	0.98	96	180	70	7490	н
	0.05	0.95	92	175	62	15000	о.р
	0.10	0.90	100	162	91	7800	о.р
	0.20	0.80	95	152	78	8600	о.р
	0.25	0.75	88	156	62	4800	р
	0.35	0.65	94	—	78	5400	р
	0.40	0.60	97	173	51	6750	о.р
	0.50	0.50	96	—	48	3120	о.р

^a Выходы рассчитывались без учета содержания брома. ^b Фракция A растворима в хлороформе (приведен выход относительно общего выхода). ^c Значения M_w для фракции A определены методом ГПХ с полистирольным стандартом. ^d Здесь и далее н — нерастворим, р — растворим, о.р — ограниченно растворим.

Таблица 3. Некоторые характеристики статистических сополимеров 20 на основе биядерных и конденсированных дибромаренов, полученных по схеме 2.⁵⁹

—Ar—	—Ar'—	x	y	Выход, ^a %	Фракция A, ^b %	M _w ^c	T _{ст} , °C	Растворимость в N-МП при 150°C
		0.50	0.50	92	12	500	—	н
		0.50	0.50	87	68	1830	132	о.р
		0.25	0.75	83	77	1070	135	о.р
		0.50	0.50	50	92	9200	134	р
		0.25	0.75	71	88	6600	145	р
		0.50	0.50	75	88	5330	174	н

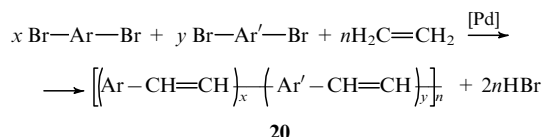
^a Выходы рассчитывались без учета содержания брома. ^b Фракция A растворима в хлороформе (приведен выход относительно общего выхода). ^c Значения M_w для фракции A определены методом ГПХ с полистирольным стандартом.

дали сопоставимой или улучшенной растворимостью по сравнению с соответствующими гомополимерами.

Анализ свойств сополимеров на основе дибромидов 18 (гомополимер нерастворим) и 2,5-дибромбифенила (19, гомополимер растворим) показал, что все они растворимы, причем их растворимость нелинейно зависит от содержания в них нитрозамещенных фениловых групп (сополимер, содержащий ~25% таких групп обладает наилучшей растворимостью).

Сополиконденсация этилена с биядерными и конденсированными дибромаренами приводит к ПАРВ 20, которые также характеризуются уменьшенной структурной регулярностью (схема 2).

Схема 2

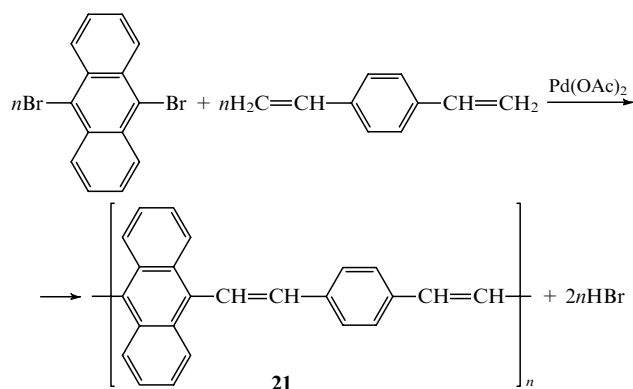


x + y = n.

Свойства сополимеров 20, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что нерегулярность в расстояниях между виниленовыми группами не влияет в заметной степени на растворимость сополимеров, в то время как введение алкильных заместителей в исходные ароматические соединения приводит к улучшению растворимости.

Синтезу ПАРВ, основанному на взаимодействии дигалогенаренов с дивинилароматическими соединениями, посвящены работы^{61–67}.

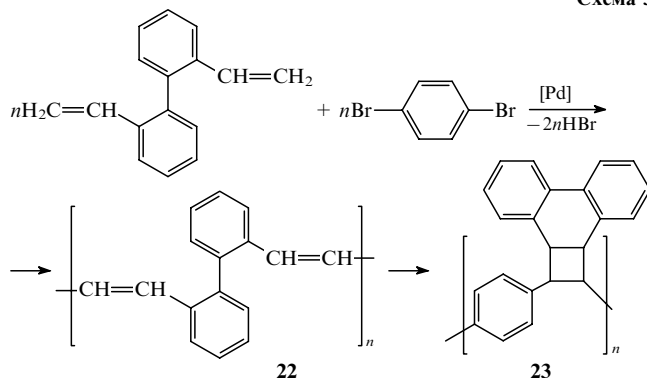
В работах^{61,62} была предпринята попытка получить антраценсодержащие ПАРВ по реакции Хека в среде ДМФА с применением каталитической системы ацетат палладия–трис(*o*-толил)фосфин–триэтиламин при 90°C в течение 24 ч. Реакция 9,10-дивинилантрацена с различными дигалогенаренами не привела к желаемому результату, в то время как взаимодействие 9,10-дибромантрацена с *n*-дивинилбензолом сопровождается образованием ПАРВ 21 с выходом, близким к количественному.



Растворимость ПАРВ **21** в органических растворителях весьма низка, поэтому в ходе поликонденсации он высаживается из реакционного раствора, что приводит к остановке роста цепи и образованию низкомолекулярного продукта. Об этом свидетельствуют данные по определению молекулярной массы ($M_w = 1000$) полимера **21** по содержанию брома (15.4%). Для увеличения растворимости ПАРВ в качестве исходного дибромид был выбран 2-*tert*-бутил-9,10-дибромантрацен. Полученный на его основе олигомер имел несколько более высокие молекулярные массы: для фракции, растворимой в ДМФА, $M_w = 1300$, а для нерастворимой — $M_w = 1500$.

Способные к фотоструктурированию ПАРВ **22** были получены Мюллером с соотр.⁶³ взаимодействием 2,2'-дивинилбифенила с *n*-дибромбензолом (схема 3). УФ-облучение полимера **22** в растворе или твердой фазе приводит к полимеру **23**, содержащему дигидрофенантроновый и циклобутановый фрагменты.

Схема 3



Взаимодействием 4,4'-дибром-2,2'',5,5''-тетраоктил-*n*-терфенила с *n*-дивинилбензолом был получен ПАРВ **24**, содержащий чередующиеся фениленбисвиниленовые и алкилзамещенные терфениленовые звенья (схема 4).⁶⁴

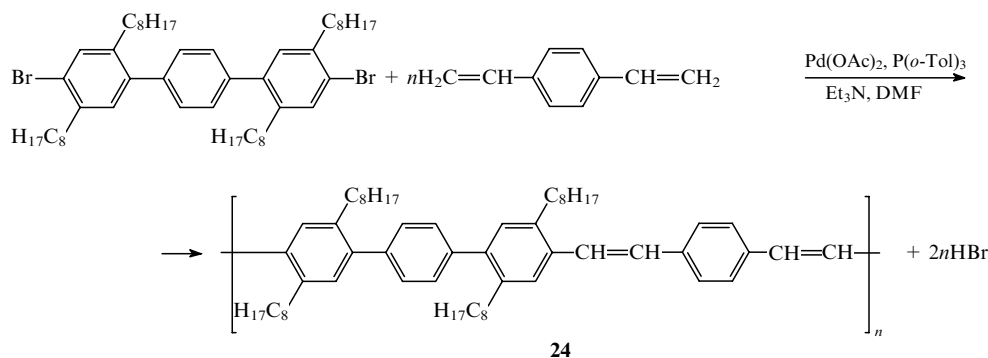
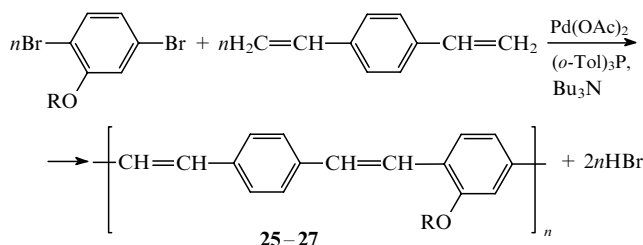


Схема 4

Согласно данным ДСК, температура стеклования полимера **24** составляет -20°C , он прекрасно растворяется в ТГФ, хлороформе и толуоле, что объясняется наличием в нем длинных алифатических заместителей, «разрыхляющих» структуру полимера и уменьшающих межмолекулярное взаимодействие. Ранее для придания растворимости жесткоцепным полимерам (в частности, поли-*n*-фениленам) в исходные мономеры вводили длинные алкильные заместители.^{68–70} Изучение молекулярно-массовых характеристик с использованием метода ГПХ показало, что M_w полимера **24** составляет 4500, а коэффициент полидисперсности M_w/M_n равен 1.7. Эти данные еще раз подтверждают тот факт, что молекулярные массы полимеров зависят от их растворимости в реакционной смеси и всегда выше у полимеров, которые содержат заместители (например, алифатические группы) в ароматическом ядре, улучшающие их растворимость.

Термогравиметрический анализ ПАРВ **24** показал, что деструкция полимера в среде N_2 начинается при 420°C . На основе ПАРВ **24** были получены эффективные светоиспускающие диоды (синий цвет).⁵⁹

Полиарилены **25–27**, содержащие алкоксильные боковые группы, были получены с выходами 70–94% путем взаимодействия *n*-дивинилбензола с 2,5-дибром-1-алкоксибензолами.⁶⁵



$\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (**25**), $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ (**26**), $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ (**27**).

Ранее была продемонстрирована эффективность введения в исходные мономеры алкоксильных заместителей как структурных элементов, снижающих температуры стеклования и плавления и повышающих растворимость жесткоцепных полимеров.^{71,72} Растворимость алкоксизамещенных ПАРВ зависит от размера и структуры заместителя: так, ПАРВ **25** не растворяется в органических растворителях, полимер **26** весьма ограниченно растворяется в тетрагидроэтане (ТХЭ) и лишь ПАРВ **27** ($M_n = 5400$), содержащий 1-пентилгексильную группу, хорошо растворяется в ТХЭ и хлороформе, что обусловлено уменьшением (из-за пространственных затруднений) межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей.⁶⁵

В работе⁶⁵ описан также синтез ПАРВ **28**, содержащих в качестве заместителя нелинейнооптический стильбеновый хромофор (схема 5). Некоторые характеристики синтезированных ПАРВ приведены в табл. 4. Полимеры, содержащие нелинейнооптический хромофор и неразветвленные алкокси-

Таблица 4. Некоторые характеристики ПАРВ 28.

R	x	y	Раст- вори- мость	M_n	Выход, %	$T_{ст},$ °C	$T_{дестр},^a$ °C
Без OR- групп	0	1	н	—	81	110	399
n-C ₆ H ₁₃	0.5	0.5	н	—	88	113	410
	0.1	0.9	н	—	68	112	399
n-C ₁₂ H ₂₅	0.5	0.5	н	—	81	98	396
	0.1	0.9	н	—	71	125	360
CH(C ₅ H ₁₁) ₂	0.7	0.3	p(ТХЭ)	5000	82	90	370
	0.5	0.5	p(ТХЭ, ДМФА)	5000	73	92	342
	0.1	0.9	н	—	89	105	387

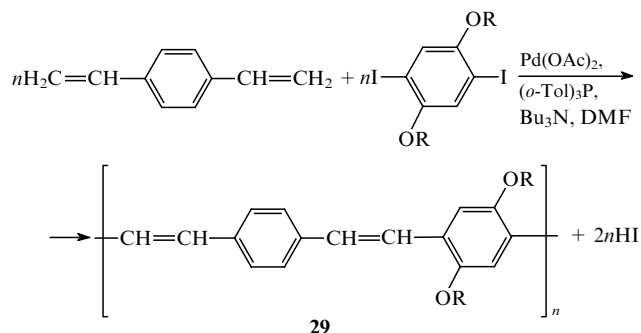
^a По данным ДТГА. Здесь и далее $T_{дестр}$ измерена в атмосфере азота при скорости роста температуры 4°С.

группы, не растворимы в органических растворителях. Вероятное объяснение этого явления заключается в сильном межмолекулярном взаимодействии, обусловленном наличием большого количества полярных хромофорных групп. Только сополимеры, содержащие 50–70% ОСН(C₅H₁₁)₂-групп, оказались растворимыми в ТХЭ или смеси ТХЭ с ДМФА. Подобно большинству ПАРВ, полученные сополимеры обладают невысокими молекулярными массами ($M_n = 5000$).

Изучение физических свойств этих полимеров показало, что они обладают фотопроводимостью и электрооптической активностью, но для них не характерна фоторефракция.

Некоторые из синтезированных гомо- и сополимеров проявляют жидкокристаллические свойства, образуя нематические фазы, что обусловлено, согласно данным ⁶⁵, жесткостью основных цепей макромолекул ПАРВ, содержащих стильбеновые и дистирилбензолные фрагменты. ^{73, 74}

Взаимодействием *n*-дивинилбензола с диалкоксизамещенными *n*-дииндобензолами удалось получить ⁶⁶ растворимые и плавкие ПАРВ 29 с сопряженными цепями, проявляющие жидкокристаллические свойства. Все синтезированные полимеры хорошо растворялись в ТГФ, хлороформе, толуоле и дихлорэтано, что позволило не только определить их молекулярно-массовые характеристики (табл. 5), но и провести некоторые структурные исследования. Данные ТГА свидетельствуют о стабильности ПАРВ 29 в атмосфере азота до 430°С, а данные ДСК — о том, что их температуры стеклования (переходы второго порядка) лежат в пределах 33–46°С и убывают по мере увеличения



R = C_nH_{2n+1} (n = 4, 7, 8, 12, 16).

Таблица 5. Некоторые характеристики ПАРВ 29.⁶⁶

R	M_n	M_w	Коэффициент полидисперсности	$T_{ст},$ °C
C ₄ H ₉	8300	32000	3.85	—
C ₇ H ₁₅	18500	49300	2.66	46
C ₉ H ₁₉	15800	46900	2.97	44
C ₁₂ H ₂₅	21800	62500	2.87	38
C ₁₆ H ₃₃	18700	53900	2.88	33

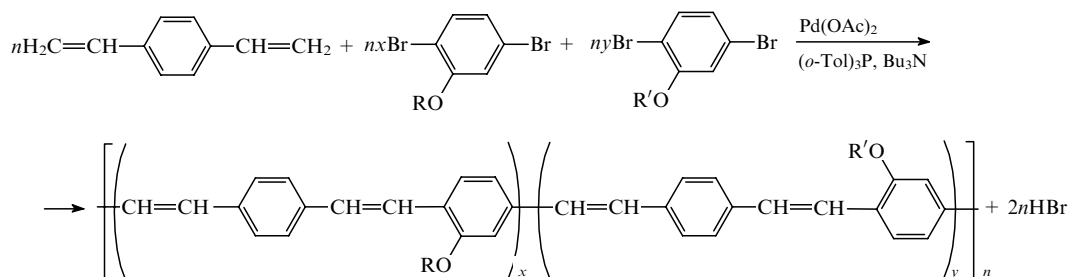
длины боковых цепей (табл. 5). На всех термограммах ДСК имеются по меньшей мере два перехода, относящиеся к плавлению боковых и основных цепей макромолекул (табл. 6), причем четкие температуры плавления убывают с

Таблица 6. Результаты ДСК алкоксизамещенных ПАРВ 29.⁶⁶

R	$T_1,$ °C	$\Delta H_1,$ Дж·град ⁻¹	$T_2,$ °C	$\Delta H_2,$ Дж·град ⁻¹	$T_3,$ °C	$\Delta H_3,$ Дж·град ⁻¹
C ₄ H ₉	см. ^a	см. ^a	239.0	106.0	325.0	см. ^a
C ₇ H ₁₅	73.8	2.48	см. ^b	см. ^b	см. ^a	см. ^a
C ₉ H ₁₉	82.0	2.25	см. ^b	см. ^b	см. ^a	см. ^a
C ₁₂ H ₂₅	69.1	4.90	152.0	10.24	см. ^a	см. ^a
C ₁₆ H ₃₃	66.4	2.75	103	8.52	133.0	103

Примечание. Приведены температуры и энтальпии фазовых переходов. Индекс 1 относится к плавлению боковых цепей макромолекул, индекс 2 — к плавлению основных цепей, индекс 3 — к переходу из жидкокристаллической фазы в изотропную. ^a Переходы не обнаружены. ^b Температура и энтальпия перехода не могли быть точно определены из-за сшивания макромолекул.

Схема 5



R = n-C₆H₁₃, n-C₁₂H₂₅, CH(C₅H₁₁)₂;

R' = $-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{OMe}$.

увеличением длины боковых цепей (выше температур плавления образуются нематические жидкокристаллические фазы).

Термотропные жидкокристаллические ПАВБ **30**, содержащие мезогенные группы и спейсеры (развязки) в основных цепях макромолекул, были синтезированы взаимодействием *m*- и *n*-дивинилбензолов с диод- и дибромаренами, содержащими различные мостиковые группы (растворитель — ДМФА или пиридин, 75–120°C).⁶⁷

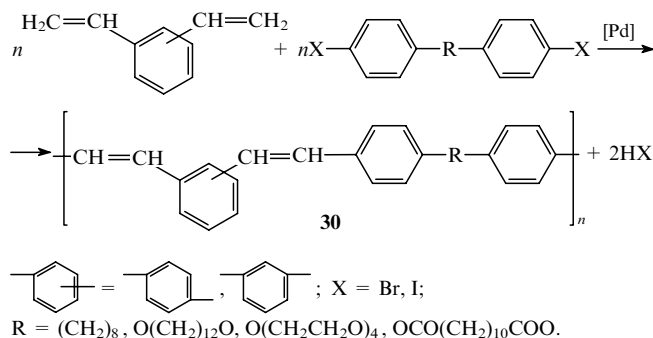



Таблица 7. Некоторые характеристики ПАВБ **30**.⁶⁷

	— R —	Выход, %	Содержание галогена, %
I—C₆H₄—R—C₆H₄—I			
—(1,3-C ₆ H ₄)—	—O—(CH ₂ CH ₂ O) ₄ —	94 ^a	1.08
—(1,4-C ₆ H ₄)—	—O—(CH ₂ CH ₂ O) ₄ —	99	2.74
—(1,3-C ₆ H ₄)—	—O—(CH ₂) ₁₂ —O—	73	0
—(1,4-C ₆ H ₄)—	—O—(CH ₂) ₁₂ —O—	96	8.71
Br—C₆H₄—R—C₆H₄—Br			
—(1,3-C ₆ H ₄)—	—OCO—(CH ₂) ₁₀ —COO—	69 ^b	3.31
—(1,4-C ₆ H ₄)—	—OCO—(CH ₂) ₁₀ —COO—	81	6.72
—(1,3-C ₆ H ₄)—	—(CH ₂) ₈ —	69	3.43
—(1,4-C ₆ H ₄)—	—(CH ₂) ₈ —	96	2.56

^a $M_w = 14600$, $M_w/M_n = 1.48$. ^b Логарифмическая вязкость раствора в системе *n*-хлорфенол—хлороформ равна 0.51 дЛ·г^{–1}.

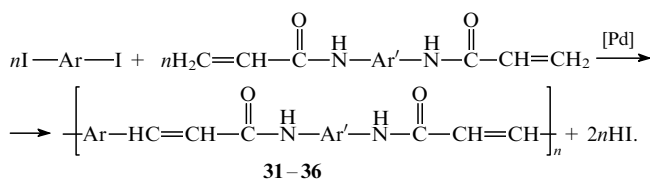
В зависимости от природы используемых мономеров реакции поликонденсации протекали либо гомогенно, либо гетерогенно. Иодорганические соединения оказались более реакционноспособными по сравнению с бромароматическими (использование последних требовало больших количеств катализаторов и более высоких температур (до 120°C)). Характеристики полученных ПАВБ приведены в табл. 7.

Полимеры на основе *n*-дивинилбензола не растворимы в органических растворителях, тогда как ПАВБ на основе *m*-дивинилбензола и дигалогенаренов, содержащих этиленоксидные и сложноэфирные группы, растворялись в *n*-хлорфеноле и смеси CF₃COOH—CHCl₃; для растворимых полимеров методом ГПХ были определены молекулярные массы (они находились в пределах от 1400 до 14 600).

Изучение ПАВБ **30** методом ДСК и оптической микроскопии показало, что они проявляют термотропную жидкокристалличность, причем полимеры на основе *m*-дивинилбензола, содержащие простые и сложноэфирные связи, характеризуются в мезофазах смектической текстурой.

К этой группе реакций можно отнести также реакции ненасыщенных бисамидов с дигалогенаренами.^{75–83} Наиболее детально изучен синтез полициннамида **31** из

бисакриламида и ароматического диiodида в присутствии комплексов палладия.



Реакции поликонденсации проводили в различных полярных апротонных растворителях (ДМФА, ДММА, *N*-МП, ДМСО, гексаметилфосфорамиде, 1,3-диметил-2-имидазолидоне); лучшие результаты были получены в ДМФА. В качестве катализаторов были опробованы ацетат палладия, хлорид палладия и их комбинации с трифенилфосфином, трис(*o*-толил)фосфином и 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном; полимеры с наивысшими вязкостными характеристиками были получены при использовании каталитической системы Pd(OAc)₂—P(*o*-Tol)₃ (1:4) в присутствии основания — 1,8-бис(диметиламино)нафталина. Реакции проводили при 100°C в течение 4 ч; увеличение температуры реакции до 110°C сопровождалось гелеобразованием. Полициннамиды **31–34** получали в гомогенных условиях. Высокие значения логарифмических вязкостей ($\eta_{\text{лог}}$) растворов свидетельствуют о полимерном строении продуктов (табл. 8). Так, M_n и M_w полициннамида **32** с вязкостью 2.60 дЛ·г^{–1} равны соответственно 93 000 и 488 000. Полициннамиды **35** и **36** были синтезированы в гетерогенных условиях и характеризовались низкими значениями логарифмических вязкостей.

Полициннамиды **31–36** растворяются, за некоторыми исключениями, в пиридине, ДМСО, диметилацетамиде (ДМАА), *N*-МП и ДМФА. Из их растворов в ДМФА были получены прочные прозрачные пленки.

Температуры термодеструкции (потери 10% исходной массы) полициннамидов, по данным ДТГА, составляют 380–450°C, причем полимеры, содержащие простые эфирные связи, деструктируют при более высоких температурах, чем полимеры с изопропилиденовыми группами.

Наличие двойных углерод-углеродных связей в основных цепях макромолекул полициннамидов определяет их способность к сшиванию при нагревании (>250°C) и УФ-облучении.

Те же авторы⁸² предприняли попытку синтезировать полициннамиды в условиях гетерогенного катализа с использованием палладий-графитового (Pd—Gr) катализатора. Известно, что подобные катализаторы, получаемые реакцией обмена металла в калий-интеркалированном графите,⁸⁴ проявляют высокую активность при гидрировании олефинов,⁸⁵ в реакции Хека⁸⁶ и процессах нуклеофильного замещения через π -аллильные комплексы.⁸⁷

Синтез полициннамида **32** осуществлен в присутствии каталитической системы Pd—Gr—трибутиламин в среде ДМФА при 100°C в течение 20–40 ч. В этих условиях (даже без сокатализатора) удается получить полимеры с логарифмической вязкостью 0.9 дЛ·г^{–1}, соответствующей молекулярной массе 100 000. В табл. 9 сопоставляются результаты синтеза полициннамидов на Pd—Gr и других Pd-содержащих катализаторах.

Согласно полученным данным, гетерогенная каталитическая реакция протекает медленнее, чем гомогенная в присутствии Pd(OAc)₂. Реакция с использованием Pd—Gr-катализатора не только обладает преимуществом процессов гетерогенного катализа (т.е. легкостью отделения катализатора от продуктов реакции), но и приводит к полициннамидам с меньшей полидисперсностью и меньшим содержанием палладия по сравнению с теми же полимерами, полученными с применением Pd(OAc)₂.

Таблица 8. Некоторые характеристики полициннамидов 31–36.

Соединение	–Ar–	–Ar'–	Выход, %	$\eta_{\text{лог}}$, дл·г ^{–1}	$T_{\text{ст}}$, °С	$T_{\text{дестр}}$ (10%), °С	
						N ₂	воздух
31			99	1.51	–	445	450
32			99	2.60	232	445	445
33			97	1.32	269	395	385
34			94	0.89	238	395	395
35			97	0.26	–	–	–
36			96	0.22	–	–	–

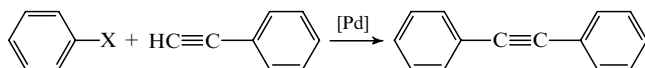
Таблица 9. Сравнительные результаты синтезов полициннамида 32 с использованием различных палладиевых катализаторов.⁸²

Катализатор	Время реакции,	Выход, %	$\eta_{\text{лог}}$, дл·г ^{–1}
Pd–Gr	4	90	0.25
	20	95	0.90
Pd–Gr–P(Tol- <i>o</i>) ₃	20	96	0.81
Pd–C	20	94	0.69
Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₃	4	95	1.11

В целом, согласно данным^{81,82}, разработанный метод синтеза полициннамидов значительно проще традиционного (см. работу⁸⁸), основанного на взаимодействии бис-коричных кислот или их производных с диаминами.

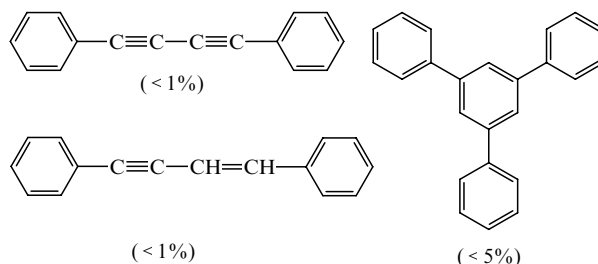
III. Синтез полиариленэтиниленов

В основе синтеза ПАЭ лежит конденсация концевой ацетиленовой группы с галогенароматическим соединением.



Данную реакцию проводят в присутствии иодида меди(I), основания и палладиевой соли, используемой в качестве катализатора. Из катализаторов наиболее часто применяется PdCl₂(PPh₃)₂, а из растворителей — ДМАА и ДМФА, хотя с успехом используются также ТГФ⁸⁹ и пиридин.

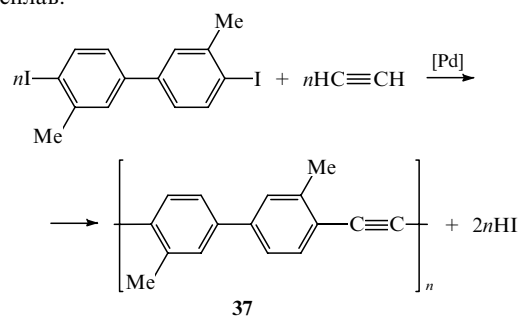
Взаимодействие иод(или бром)бензола с фенилацетиленом,³⁹ катализируемое комплексом PdCl₂(PPh₃)₂, сопровождается, согласно данным⁴², образованием побочных продуктов: диина, енина и 1,3,5-трифенилбензола.



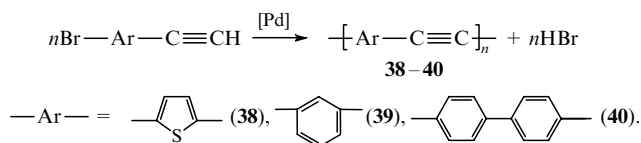
Выходы этих соединений, оказывающих серьезное влияние на протекание поликонденсационных процессов, могут меняться в зависимости от условий проведения реакции,⁴² что предопределило необходимость поиска в каждом случае оптимальных условий поликросс-сочетания.

Подобно ПАЭВ, полиариленэтинилены были получены тремя различными способами, а именно, взаимодействием ацетилена с диалогенаренами, гомоконденсацией галогенаренацетиленов и взаимодействием ароматических диэтинильных и диалогенароматических соединений.

Реакции ацетилена с диалогенаренами, в отличие от соответствующих синтезов с этиленом, не получили значительного развития. Так, в результате взаимодействия 4,4'-диод-3,3'-диметилбифенила с ацетиленом⁴² получен продукт 37 с невысокой молекулярной массой, что обусловлено его нерастворимостью в органических растворителях. При нагревании олигомер 37 образует красный анизотропный расплав.

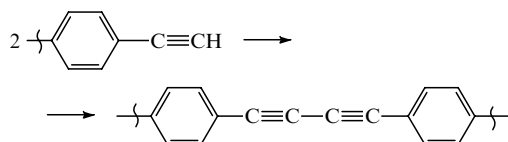


Процессы гомоконденсации галогенариленацетиленов (мономеров АБ-типа) были детально изучены в работах^{90–92}. Реакции гомополиконденсации 2-этинил-5-бромтиофена,⁹⁰ 3-бромфенилацетилена⁹² и 4-бромбифенилацетилена⁹¹ осуществлены с применением каталитической системы $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2 - \text{PPh}_3 - \text{CuI}$, в качестве растворителя использовали триэтиламин в пиридине.^{32, 36, 39, 93–95}



Выбор указанной каталитической системы был обусловлен высоким выходом продуктов кросс-сочетания.^{39, 95} Следует, однако, отметить, что использование данной каталитической системы увеличивает вклад побочной реакции, так как фенилацетилен эффективно полимеризуется на этом катализаторе.⁹⁶

Реакции гомополиконденсации протекали при 90°C в течение 2.5–46 ч и приводили к низкомолекулярным ПАЭ **38–40** (табл. 10). В ИК-спектрах ПАЭ **38–40** отсутствуют максимумы поглощения концевых этинильных групп, что, по мнению авторов работы⁹¹, является следствием протекания, помимо основной, реакции окислительного сочетания ацетиленовых групп, описанной ранее.^{97, 98}



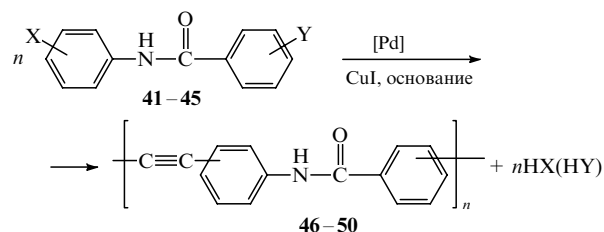
Исследование ПАЭ **38–40** методом ТГА показало, что они сравнительно стабильны при 300°C: за 20 ч они теряют менее 10% массы. Полимеры не плавятся при 300–400°C, но медленно темнеют, образуя через 20 ч термостарения черные порошки.

Таблица 10. Условия синтеза и некоторые характеристики ПАЭ **38–40**.^{90–92}

Соединение	Соотношение растворителей (NEt ₃ : Py)	Время реакции, ч	Конверсия, %	Фракция А, ^a %	<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	Содержание Br, %
38	6 : 4	4.5	23.1	—	2170	1140	13.25
	6 : 4	10	28.6	—	1470	1030	12.12
	6 : 4	15	27.4	—	1440	1020	14.46
39	25 : 17	15	51.2	—	1800	1450	8.86
	17 : 25	15	37.2	—	1650	1270	9.11
	26 : 17	46	40.0	—	2000	1500	8.91
40	15 : 10	2.5	82.6	5.6	2560 ^b	1700 ^b	6.86
	15 : 10	5	89.9	3.1	2480 ^b	1750 ^b	6.18
	15 : 10	10	91.7	3.3	2260 ^b	1630 ^b	7.84
	15 : 10	15	94.2	4.6	2230 ^b	1580 ^b	7.22
	15 : 10	30	95.6	2.8	2780 ^b	2050 ^b	7.11
	12.5 : 12.5	15	92.8	2.9	2440 ^b	1800 ^b	6.79
	3 : 22	15	90.6	6.5	3160 ^b	1940 ^b	6.81

^a Фракция А растворима в хлороформе. ^b Значения *M_w* и *M_n* определены для растворимых фракций.

Гомоконденсация мономеров АБ-типа **41–45** положена также в основу синтеза ПАЭ **46–50**, содержащих амидные группы.⁹⁹



41, 46: X = *p*-Br, Y = *p*-C≡CH; **42, 47:** X = *m*-Br, Y = *p*-C≡CH; **43, 48:** X = *m*-C≡CH, Y = *p*-Br; **44, 49:** X = *m*-C≡CH, Y = *p*-I; **45, 50:** X = *m*-C≡CH, Y = *m*-I.

В зависимости от строения мономеров реакции протекали либо гомогенно, либо гетерогенно и приводили к полиариленацетиленамидам **46–50** с выходами 96–100% (табл. 11). При использовании бромсодержащих мономеров были получены низкомолекулярные продукты ($\eta_{\text{лог}} = 0.12 - 0.18 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$), тогда как при поликонденсации иодсодержащего мономера **45** получен полимер **50** с вязкостью $0.43 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$. Этот результат находится в согласии с данными работ^{43, 100}, подтверждающими большую активность арилоидов по сравнению с арилбромидами в реакциях окислительного присоединения, катализируемых палладием.

Таблица 11. Условия синтеза и некоторые характеристики полиэтиленамидов **46–50**.⁹⁹

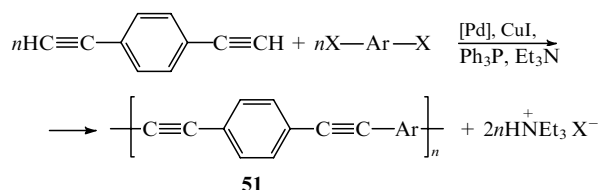
Исходный мономер	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход, %	$\eta_{\text{лог}}$, дл · г ⁻¹
41	100	4	100	—
42	100	4	99	0.12
43	100	4	100	0.18
44	100	4	100	—
45	100	4	96	0.43
	80	4	95	0.18
	120	4	100	—
	100	1	96	0.16

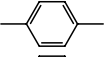
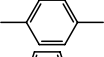
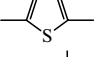
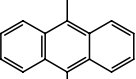
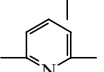
Изучение растворимости синтезированных полимеров показало, что одновременное введение амидных и *m*-фениленовых групп в ПАЭ приводит к существенному улучшению растворимости этих полимеров. Так, высокомолекулярный полимер **50** растворяется в ДМФА, ДМАА, *N*-МП, ДМСО, *m*-крезоле и пиридине.

Исследование этого полимера методом ГПХ показало, что его *M_w* составляет 108 000, а коэффициент полидисперсности *M_w/M_n* равен 16.4, т.е. полимер имеет широкое молекулярно-массовое распределение. Согласно данным ТГА, температуры начала деструкции и потери 10% исходной массы ПАЭ **50** составляют 315 и 530°C соответственно. Данные ДСК показали, что в области 270°C наблюдается экзотермический пик, соответствующий сшиванию полимера за счет этинильных групп, входящих в основные цепи макромолекул.

Наибольшее количество работ посвящено получению ПАЭ взаимодействием дигалогенаренов с диэтиниларенами. Первые исследования в этой области были выполнены в начале 90-х годов.^{101, 102} Полиариленацетилены **51** получали двумя методами.

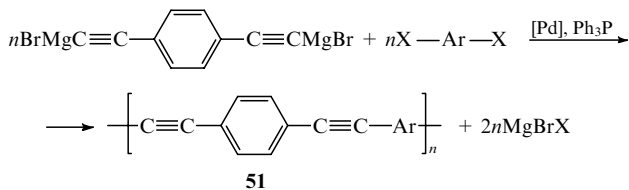
Метод А.

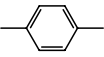
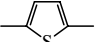


—Ar—	X	Выход 51 , %
	Br	79
	I	97
	Br	84
	Br	93
	Br	95

Реакции проводили в течение 1–3 ч при 80–90°C в органическом растворителе, например толуоле, в присутствии CuI и PPh₃.¹⁰² В качестве катализатора использовали Pd(PPh₃)₄ или PdCl₂(PPh₃)₂ (до 10 мол. %).

Метод В.

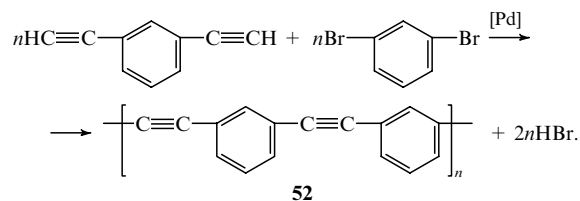


—Ar—	X	Выход 51 , %
	I	97
	Br	82

Реакции проводили в ТГФ при 60–70°C в течение 2–3 ч в присутствии Pd(OAc)₂ и PPh₃ или Pd(PPh₃)₄.

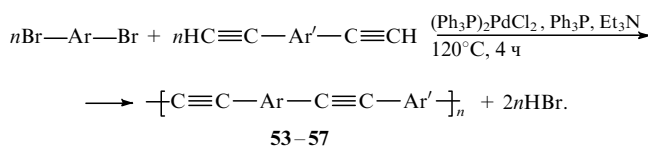
Все полимеры **51** обладали высокой степенью кристалличности, но имели плохую растворимость. Поэтому оценить их молекулярные массы можно было только по содержанию галогена, которое было довольно значительным; по всей вероятности, молекулярные массы составляли 1400–4000.

При взаимодействии *m*-дибромбензола с *m*-диэтинилбензолом⁹¹ образуется ПАРЭ **52**, близкий по строению к продуктам гомоконденсации *m*-бромфенилацетилена — соединениям **39**.⁹⁴



Синтез полимера **52** протекал в тех же условиях, что и гомоконденсация *m*-бромфенилацетилена. В результате был получен полимер с несколько большей молекулярной массой ($M_w = 3000$). Следует отметить, что молекулярная масса этого полимера, определенная методом ГПХ, относится к его растворимой фракции (~ 6%). В целом же растворимость этого ПАРЭ весьма ограничена. Если в качестве дигалогенарена использовать *n*-дибромбензол, то образуется ПАРЭ, полностью нерастворимый в органических растворителях.

Для получения более высокомолекулярных и лучше растворимых ПАРЭ Хергенрозер с сотр.¹⁰³ использовали мономеры с мостиковыми группами — «активированные» дибромароматические соединения. В качестве растворителя применяли ДМАА. Однако практически все ПАРЭ **53–57** высаживались из реакционных растворов уже через несколько минут перемешивания при 100–120°C, что объясняется их кристалличностью.



Исследование ПАРЭ **53–57** методом ДСК показало, что они характеризуются наличием эндотермических эффектов, обусловленных плавлением кристаллитов, а при нагревании проявляют экзотермические эффекты, связанные с термическими реакциями сшивания с участием дизамещенных ацетиленовых групп (табл. 12).

Полимеры на основе 4,4'-диэтинилдифенилоксида и таких дибромидов, как 4,4'-бис(4-бромбензил)- и 4,4'-бис(3-бромбензил)дифенилоксид, ограниченно растворимы в ТХЭ, в котором были измерены их вязкостные характеристики.

Полиарилэтиниллен **57** после обработки *o*-фенилендиамином в среде ТХЭ дает соединение **58**, содержащее хиноксал-2,3-диильные фрагменты (схема 6). Полимер **58**,

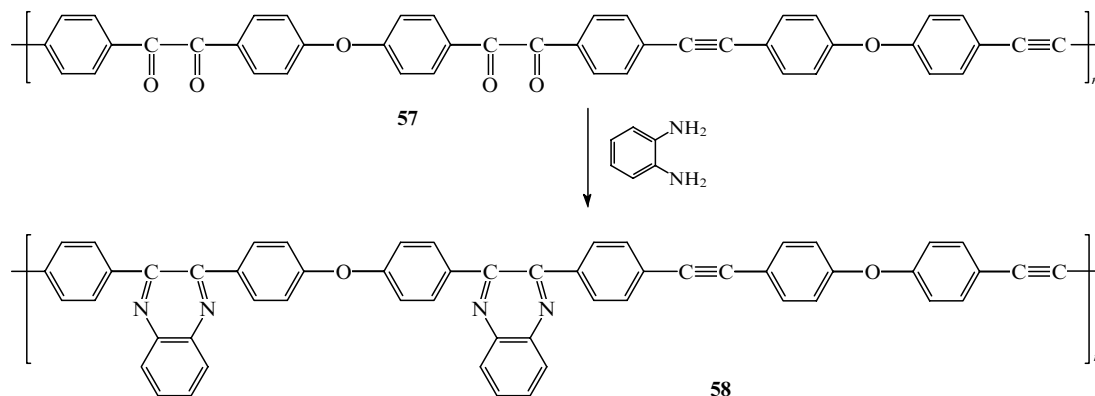


Схема 6

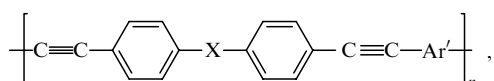
Таблица 12. Строение и некоторые характеристики ПАРЭ 53–57.

ПАРЭ	–Ar–	–Ar'–	$\eta_{\text{лог}}$	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{эндо}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$
53			см. ^d	173	–	355
54			см. ^d	–	–	343
55			см. ^d	–	–	> 350
56			0.28	143	247	320
57			0.27	–	267	333/375

^a Температура стеклования определена методом ДСК при скорости роста температуры $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$; ^b $T_{\text{эндо}}$ — температура плавления кристаллитов (по данным ДСК); ^c $T_{\text{экзо}}$ — температура начала реакции с участием ацетиленовых групп; ^d ПАРЭ не растворяются в ТХЭ, ДМАА и *м*-крезоле.

имеющий $T_{\text{ст}} = 190^\circ\text{C}$, был, согласно данным рентгеноструктурного анализа,¹⁰³ менее кристалличен по сравнению с исходными ПАРЭ и, соответственно, лучше растворялся в ДМАА.

В работе¹⁰⁴ аналогичным образом были получены ПАРЭ типа



близкие по структуре и свойствам к соединениям, описанным в работе¹⁰³. Поликонденсацию проводили в ДМАА при 90°C (в присутствии триэтиламина) или при 120°C (в присутствии три-*n*-бутиламина) в течение 4 ч с использованием в качестве катализатора системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 - \text{PPh}_3$ (табл. 13).

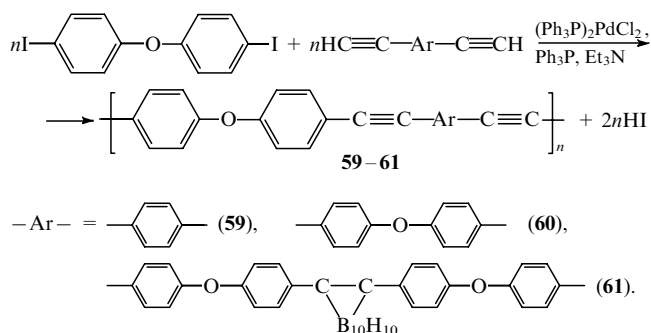
Синтезированные ПАРЭ не растворялись в органических растворителях и разрушались в H_2SO_4 ; вследствие этого их молекулярные массы были определены на основании данных элементного анализа при допущении, что все макромолекулы содержат одну терминальную Br-группу. Термогравиметрический анализ ПАРЭ в среде N_2 свидетельствует о небольшой потере массы в области 280°C и менее 5% при 400°C . Данные ДСК говорят о наличии значительного экзотермического эффекта при $250\text{--}280^\circ\text{C}$, что может быть связано с термическим сшиванием полимерных цепей с участием ацетиленовых групп.

Аналогичный подход к получению ПАРЭ был использован в работах^{105–107}, в которых для повышения растворимости и молекулярных масс полимеров использовались мономеры, содержащие различные мостиковые группы или ароматические заместители. Синтез ПАРЭ взаимодействием 4,4'-диодидифенилоксида с *n*-диэтилбензолом, 4,4'-диэтилдифенилоксидом и 1,2-бис[4-(4-этилфенокси)фенил]-*о*-карбораном осуществляли¹⁰⁵ в ДМФА при температуре 100°C в течение 4 ч. В этих условиях образовывались преимущественно продукты кросс-сочетания.

Таблица 13. Условия синтеза¹⁰⁴ и некоторые характеристики ПАРЭ типа

$\left[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}' \right]_n$					
–X–	–Ar'–	Мол. масса ^a	$T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$	Содержание Br, %	
Связь		500 ^b	–	15.30	
–O–		600 ^c	–	13.36	
–C(O)–		1000	–	7.83	
–O–		550	–	13.83	
–C(O)–		1000	260	7.66	
Связь		500	–	15.71	
–O–		700	260	11.25	
–C(O)–		1100	280	7.00	

Примечание. Растворитель — ДМАА, температура 120°C . ^a Рассчитаны из данных элементного анализа; ^b растворитель — ДМАА, температура 90°C ; ^c растворитель — *N*-МП, температура 120°C .



Некоторые свойства полученных ПАРЭ приведены в табл. 14. Среди полимеров **59–61** наилучшей растворимостью обладает карборансодержащий полимер **61** — он растворим в хлороформе, амидных растворителях. Это находится в согласии с существующими представлениями^{108–110} о положительном влиянии карборановых групп на растворимость конденсационных полимеров.

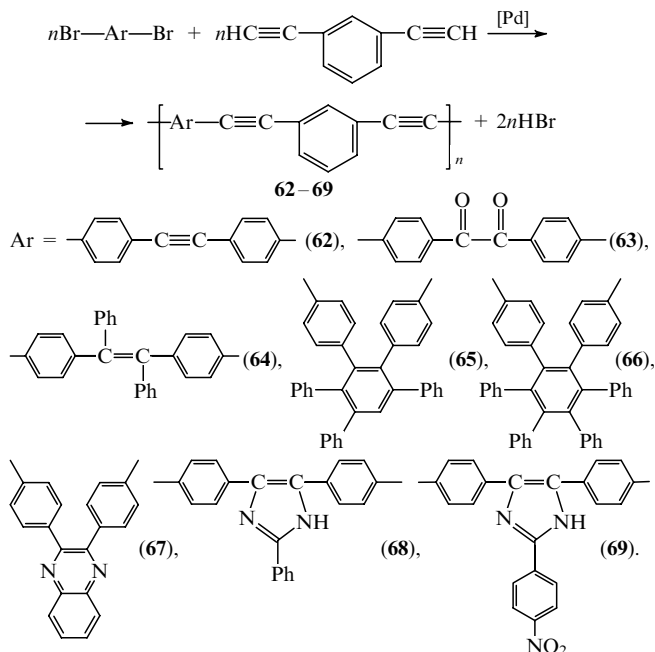
Таблица 14. Некоторые характеристики ПАРЭ **59–61**.¹⁰⁹

ПАРЭ	Выход, %	Мол. масса ^a	$T_{\text{ст}}$, °C	$T_{\text{дестр.}}^b$, °C	Содержание I, %
59	98	820	250	390	15.68
60	82	2400	245	450	5.36
61	80	5500	200	480	0.50

^a Данные эбулиоскопии в хлороформе или седиментации в *N*-МП.

^b Температура, при которой наблюдается потеря 10% массы (данные ДТГА).

Значительно более широкий набор дигалогенаренов был использован^{106, 107} для синтеза ПАРЭ взаимодействием 1,3-диэтинилбензола с различными карбо- и гетероциклическими дибромидами. Реакции проводили в ДМАА при 90°C в течение 10 ч с использованием каталитической системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 - \text{PPh}_3 - \text{CuI} - \text{Et}_3\text{N}$. Как следует из приведенных в табл. 15 данных, некоторые из фенилзамещенных ПАРЭ растворяются в амидных растворителях (ДМФА, ДМАА, *N*-МП), что согласуется с утверждением¹¹¹ о положительном влиянии фенильных заместителей на растворимость полигетероаренов. Тем не менее степени полимеризации этих ПАРЭ, рассчитанные по содержанию Br, не превышают 2–3. Следует отметить, что степени полимеризации нерастворимых ПАРЭ, полученных на основе дибромсоединений, активированных α -дикетонными, ацетиленовыми, этиленовыми группами и хиноксал-2,3-диильными фрагментами, также невелики (3–5). По-видимому, растворимость целевых полимеров в реакционной среде является необходимым, но недостаточным условием для получения высокомолекулярных продуктов.

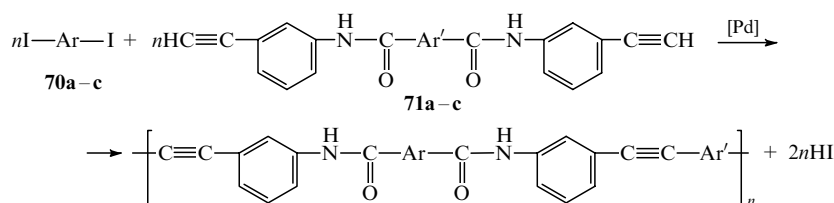
Таблица 15. Свойства ПАРЭ **62–69**.¹⁰⁹

ПАРЭ	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дл · г ⁻¹ (ДМФА)	Содержание I, %	n^a	Растворимость
62	72	—	10.65	4	—
63	70	—	12.67	5	—
64	74	—	8.35	4	—
65	72	0.06	16.09	2	ДМФА, ДМАА, <i>N</i> -МП
66	74	0.08	11.21	2	—
67	61	—	12.01	3	ДМФА, ДМАА, <i>N</i> -МП
68	76	0.09	16.99	3	ДМФА, ДМАА, <i>N</i> -МП
69	74	0.07	13.21	3	ДМФА, ДМАА, <i>N</i> -МП

^a Вычислено из данных элементного анализа.

Для придания ПАРЭ растворимости в органических растворителях в их макромолекулы вводят амидные группы,¹¹² что, как было показано ранее,⁹⁹ в ряде случаев приводит к желаемому результату. Синтез таких ПАРЭ проводят в обычных условиях. Во всех случаях использовали незначительный избыток бис(этиниларенов), что приводило к получению полимеров с лучшими вязкостными характеристиками (схема 7).

Схема 7



a: Ar = 1,4- C_6H_4 , Ar' = 1,3- C_6H_4 ;

b: Ar = 4,4'-($\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$), Ar' = 5-Bu¹-1,3- C_6H_3 ;

c: Ar = 4,4'-($\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), Ar' = 4,4'-($\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4$).

Таблица 17. Условия синтеза и молекулярные массы ПАРЭ на основе соединений **73** и **74**.

Исходные соединения		Условия синтеза				Выход, M_w^a %	
		Pd(PPh ₃) ₄ мол. %	CuI мол. %	T, °C	t, ч		
73a	74a	1	2	110	2.5	100	4.8
	74a	1	2	50	1.5	100	4.3
	74b	5	4	60	5	88	1.9
	74c	1	2	110	2	93	0.96
73b	74a	2	5	60	2	100	—
73c	74a	2	2	60	19	86	9.6 ^b

^a Значения M_w определены методом светорассеяния в хлороформе;^b то же в муравьиной кислоте.

2,5-диэтинилпиридина обусловлен сольбилизирующим влиянием пиридин-2,5-диильных групп на растворимость жесткоцепных полимеров.^{123, 124}

Практически все синтезированные ПАРЭ обладали высокими молекулярными массами, и из их растворов были

получены прочные пленки с величиной нелинейнооптической чувствительности третьего порядка $\chi^{(3)}$, равной $5 \cdot 10^{-11}$ СГСЕ. Все соединения характеризуются высокими степенями деполяризации ($\rho_v = 0.005 - 0.034$), которые, тем не менее, существенно меньше ρ_v (0.33), присущей жесткоцепному поли(2,5-пиридину) со степенью полимеризации, равной 50.^{122, 123} Полимеры обнаруживают флуоресценцию в растворах, а положение λ_{\max} в их спектрах сдвинуто в длинноволновую область.

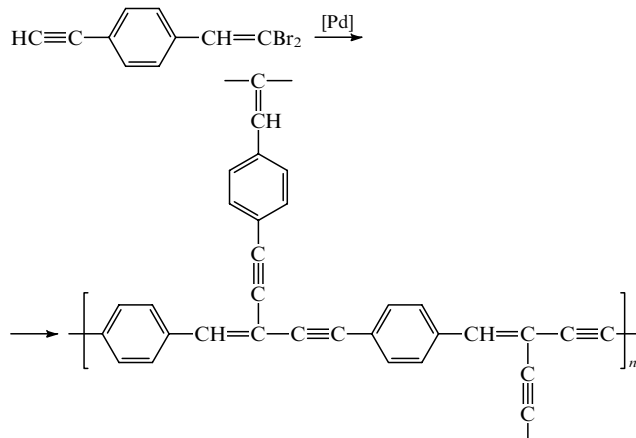
Полиарилэтинилэны, содержащие электронодонорные (OAlk) или электроноакцепторные заместители (OCOAlk), получены¹²⁰⁻¹²² с использованием каталитической системы PdCl₂-Cu(OAc)₂-PPh₃ в растворе Et₃N-ТГФ. Применение в качестве растворителя ТГФ, способного сольватировать комплексы металлов (именно плохая растворимость промежуточных комплексов, согласно данным¹²⁵, препятствует образованию высокомолекулярных ПАРЭ), а также наличие в мономере алкильных заместителей позволили получить ПАРЭ с молекулярными массами до 100 000. Оптические характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 18.¹²¹

Олигомеры (тримеры и пентамеры), растворимые лучше их высокомолекулярных аналогов,¹²² при нагревании образуют жидкокристаллические фазы. Такие олигомеры приме-

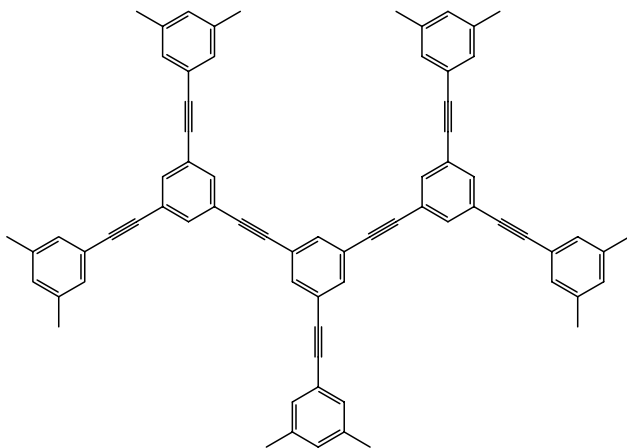
Таблица 18. Оптические свойства алкокси- и алкоксикарбонилзамещенных олигомеров и соответствующих полимеров.¹²¹

Соединение	λ_{\max} в спектрах люминесценции, нм		$\nu_{\text{vis}}(\text{C}\equiv\text{C})$ в спектрах КР, см ⁻¹	$\chi^{(3)}$ (DFWM, 620 нм), 10 ⁻¹⁰ СГСЕ
	раствор	пленка		
	376	378	2207	—
	378	383	—	2.5
	418	425	2200	3.6
	400	419	—	—
	344	337	—	—
	364	375	2204	—
	384	403	—	4.6

Описан синтез таких нетрадиционных макромолекулярных форм, как дендритные (высокоразветвленные) полимеры.^{128–131} Так, гомоконденсацией 4-этинил-β,β-дибромстирола получен высокомолекулярный синиовый полимер, растворимый в органических растворителях.¹²⁸



Дендритные полимеры арилацетиленового типа, отвечающие формуле



получены взаимодействием 1,3,5-триэтилбензола с 1,3,5-трибромбензолом или мономерами типа 1,3-диэтил-5-бромбензола.^{129–132} С учетом того обстоятельства, что дендритные полимеры обычно растворимы намного лучше родственных им линейных систем (при выделении до момента гелеобразования),^{132–134} можно прогнозировать, что этот подход получит значительное развитие в химии ПАВ и ПАРЭ.

Литература

- Описан синтез таких нетрадиционных макромолекулярных форм, как дендритные (высокоразветвленные) полимеры.^{128–131} Так, гомоконденсацией 4-этинил-β,β-дибромстирола получен высокомолекулярный ениновый полимер, растворимый в органических растворителях.¹²⁸

$$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CBr}_2 \xrightarrow{[\text{Pd}]}$$

Дендритные полимеры арилацетиленового типа, отвечающие формуле

получены взаимодействием 1,3,5-триэтинилбензола с 1,3,5-дибромбензолом или мономерами типа 1,3-диэтинил-5-бромбензола.^{129–132} С учетом того обстоятельства, что дендритные полимеры обычно растворимы намного лучше родственных им линейных систем (при выделении до момента гелеобразования),^{132–134} можно прогнозировать, что этот подход получит значительное развитие в химии ПАРВ и ПАРЭ.

54. M.Brenda, A.Greiner, W.Heitz. *Makromol. Chem.*, **191**, 1083 (1990)
55. Заявка 57-207618 Япония; *Chem. Abstr.*, **99**, 23139k (1983)
56. W.Heitz, W.Brüggling, L.Freund, M.Gailberger, A.Greiner, H.Jung, U.Kampschulte, N.Niebnner, F.Osan, H.-W.Schmidt, W.Wicker. *Makromol. Chem.*, **189**, 119 (1988)
57. A.Greiner, W.Heitz. *Makromol. Chem. Rap. Commun.*, **9**, 581 (1988)
58. A.Greiner, W.Heitz. *ACS Polym. Prepr.*, **32** (1) 333 (1991)
59. H.Martelok, A.Greiner, W.Heitz. *Makromol. Chem.*, **192**, 967 (1991)
60. A.Greiner, H.Martelok, A.Noll, N.Siegfried, W.Heitz. *Polymer*, **32**, 1857 (1991)
61. H.-P.Weitzel, K.Müllen. *Makromol. Chem.*, **191**, 2815 (1990)
62. H.-P.Weitzel, K.Müllen. *Makromol. Chem.*, **191**, 2837 (1990)
63. K.Müllen, A.Böhm, G.Fiesser, R.O.Garay, H.Mauermann, S.Stein. *ACS Polym. Prepr.*, **34** (1), 195 (1993)
64. A.Hilber, H.-J.Brouwer, B.-J.van der Scheer, J.Wildeman, G.Hadzioannou. *Macromolecules*, **28**, 4525 (1995)
65. W.-K.Chan, L.Yu. *Macromolecules*, **28**, 6410 (1995)
66. Z.Bao, Y.Chen, R.Cai, L.Yu. *Macromolecules*, **26**, 5281 (1993)
67. M.Suzuki, J.-C.Lim, T.Saegusa. *Macromolecules*, **23**, 1574 (1990)
68. W.Heitz. *Chem. Ztg.*, **110**, 385 (1986)
69. H.Ringsdorf, P.Tschirmer, O.Hermann-Schünherr, J.H.Wendorf. *Makromol. Chem.*, **188**, 1431 (1987)
70. M.Ballauff. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 253 (1989)
71. M.Ballauff, G.F.Schmidt. *Makromol. Chem. Rap. Commun.*, **8**, 93 (1987)
72. M.Wenzel, M.Ballauff, G.Wegner. *Makromol. Chem.*, **188**, 2865 (1987)
73. T.W.Campbell, D.N.McDonald. *J. Org. Chem.*, **24**, 1246 (1959)
74. W.Memeger. *Macromolecules*, **22**, 1577 (1989)
75. Пат. 4937313 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 236385m (1991)
76. M.Kakimoto, M.Yoneyama, Y.Imai. In *Book of Abstracts of the 33th IUPAC International Macromolecular Symposium*. Montreal, 1990. P.227
77. Y.Imai. In *Book of Abstracts of the 197th ACS National Meeting*. Dallas, 1989. P.901
78. Y.Imai. *ACS Polym. Prepr.*, **32** (1), 331 (1991)
79. Y.Imai. *Chemtech*, 560 (1991)
80. Y.Imai. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **54/55**, 151 (1992)
81. M.Yoneyama, M.Kakimoto, Y.Imai. *Macromolecules*, **22**, 4148 (1989)
82. M.Jikei, Y.Ishida, Y.Seo, M.Kakimoto, Y.Imai. *Macromolecules*, **28**, 7924 (1995)
83. M.Suzuki, J.-C.Lim, K.Sho, T.Saegusa. *Polym. Bull.*, **21**, 415 (1989)
84. D.Savoia, C.Trombini, A.Umani-Ronchi. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1887 (1985)
85. D.Savoia, C.Trombini, A.Umani-Ronchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 540 (1981)
86. D.Savoia, C.Trombini, A.Umani-Ronchi, G.Verardo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 541 (1981)
87. G.P.Boldrini, D.Savoia, E.Tagliavini, C.Trombini, A.Umani-Ronchi. *J. Organomet. Chem.*, **268**, 97 (1984)
88. В.В.Коршак, Т.М.Фрунзе. В кн. *Синтетические гетероцепные полиамиды*. Наука, Москва, 1962
89. M.E.Wright. *Macromolecules*, **22**, 3256 (1989)
90. D.L.Trumbo, C.S.Marvel. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **24**, 2231 (1986)
91. D.L.Trumbo, C.S.Marvel. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **24**, 2211 (1986)
92. D.L.Trumbo, C.S.Marvel. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **25**, 839 (1987)
93. K.Ishizu, U.D.G.Prabhu, D.Draney, B.H.Lee, C.S.Marvel. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2851 (1982)
94. D.L.Trumbo, C.S.Marvel. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **74** (1986)
95. L.Cassar. *J. Organomet. Chem.*, **93**, 253 (1975)
96. C.I.Simionescu, V.Percec, S.Dumitrescu. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2497 (1977)
97. A.S.Hay. *J. Org. Chem.*, **25**, 1275 (1960)
98. V.V.Korshak, S.L.Sosin, A.M.Sladkov. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, **4**, 1315 (1964)
99. S.Watanabe, M.Tanabe, M.Kakimoto, Y.Imai. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 987 (1994)
100. R.F.Heck. *Adv. Catal.*, **28**, 323 (1977)
101. K.Sanechika, T.Yamamoto, A.Yamamoto. *Polym. Prepr. Jpn.*, **30**, 160 (1981)
102. K.Sanechika, T.Yamamoto, A.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 752 (1984)
103. S.J.Havens, P.M.Hergenrother. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 587 (1985)
104. M.Bochman, K.Kelly. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 2503 (1992)
105. И.А.Хотина, М.М.Тепляков, А.Л.Русанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 447 (1994)
106. М.Л.Кештов, М.М.Бегретов, И.А.Хотина, А.Л.Русанов, А.К.Микитаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1229 (1996)
107. I.A.Khotina, M.L.Keshtov, M.M.Bergetov, A.K.Mikitaev, A.L.Rusanov. In *Proceeding of the 4th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers*. 1996. P.1, 1
108. Н.И.Бекасова. *Успехи химии*, **53**, 107 (1984)
109. С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, Ю.А.Кабачий. *Успехи химии*, **64**, 390 (1995)
110. S.V.Vinogradova, P.M.Valetskiy, N.I.Bekasova. *Chem. Rev.*, **18**, 1 (1993)
111. В.В.Коршак, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **52**, 812 (1983)
112. S.Watanabe, M.Tanabe, M.Jikei, M.Kakimoto, Y.Imai. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **33**, 2385 (1991)
113. *Structure – Solubility Relationships in Polymers*. (Eds F.W.Harris, R.B.Seymour). Academic Press, New York, 1977
114. R.Guesa, R.C.Schulz. *Makromol. Chem.*, **191**, 857 (1990)
115. K.Kondo, M.Okuda, T.Fujitani. *Macromolecules*, **26**, 7382 (1993)
116. M.Takagi, K.Kizu, Y.Miyazaki, T.Maruyama, T.Kubata, T.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 913 (1993)
117. T.Yamamoto, M.Takagi, K.Kizu, T.Maruyama, T.Kubata, H.Kambara, T.Kurihara, T.Kaino. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 797 (1993)
118. T.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 1959 (1993)
119. T.Yamamoto, W.Yamada, M.Takagi, K.Kizu, T.Maruyama, N.Ooba, S.Tomaru, T.Kurihara, T.Kaino, T.Kubata. *Macromolecules*, **27**, 6620 (1994)
120. J.LeMoigne, M.Moroni, H.Coles, A.Thierry, F.Kajzar. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **247**, 65 (1992)
121. M.Moroni, J.LeMoigne, S.Luzzati. *Macromolecules*, **27**, 562 (1994)
122. P.Wautelet, M.Moroni, L.Oswald, J.LeMoigne, A.Pharm, J.-Y.Bigot, S.Luzzati. *Macromolecules*, **29**, 446 (1996)
123. T.Yamamoto, T.Ito, K.Kubota. *Chem. Lett.*, 153 (1988)
124. T.Yamamoto, T.Ito, K.Sanechika, M.Hishinuma. *Chem. Ind.*, 337 (1988)
125. I.M.Brown, J.M.Wilbur. *Macromolecules*, **21**, 1064 (1988)
126. J.J.Kane, F.Gao, B.A.Reinhardt, R.C.Evers. *ACS Polym. Prepr.*, **32** (1), 1064 (1992)
127. S.Fomine, L.Fomina, H.G.Florentino, J.M.Mendez, T.Ogawa. *Polym. J.*, **27**, 1085 (1995)
128. L.Fomina, R.Salcedo. *Polymer*, (1997) (in the press)
129. J.S.Moore, Z.Xu. *Macromolecules*, **24**, 5813 (1991)
130. Z.Xu, M.Kahr, K.L.Wilkins, J.S.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4537 (1994)
131. Z.Xu, J.S.Moore. *Acta Polym.*, **45**, 83 (1994)
132. D.A.Tomalia, A.M.Naylor, W.A.Goddard. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990)
133. J.Issberner, R.Moors, F.Vögtle. *Angew. Chem.*, **106**, 2507 (1994)
134. B.I.Voit. *Acta Polym.*, **46**, 87 (1995)

**PALLADIUM-CATALYSED CROSS-COUPPLING REACTIONS IN THE SYNTHESIS OF
POLYMERS CONTAINING VINYLENE- AND ACETYLENE-GROUPS**

A.L.Rusanov, I.A.Khotina, M.M.Begretov

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

Method of the synthesis of polyconjugated polyarylenevinylenes and polyaryleneethines on the basis of dihaloarenes (diiodides and dibromides), using the polycondensation reactions catalysed by palladium complexes is considered.

Bibliography — 134 references.

Received 28th January 1997