



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006119799/04, 07.06.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.06.2006

(45) Опубликовано: 10.04.2008 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 3705131 A, 05.12.1975. US 4064097  
A, 20.12.1977. US 4036818 A, 19.07.1977. WO  
9811149 A1, 10.01.2003.Адрес для переписки:  
129090, Москва, а/я 11, Патентная фирма  
ПРОПАТЕНТ

(72) Автор(ы):

Хотина Ирина Анатольевна (RU),  
Кушакова Наталия Сергеевна (RU),  
Рудь Дмитрий Алексеевич (RU),  
Витухновский Алексей Григорьевич (RU)

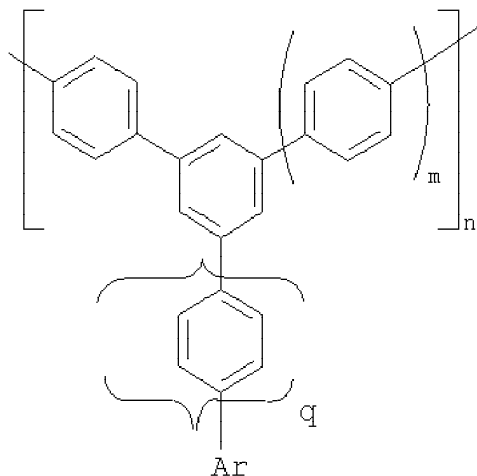
(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"МИРКОН" (RU)

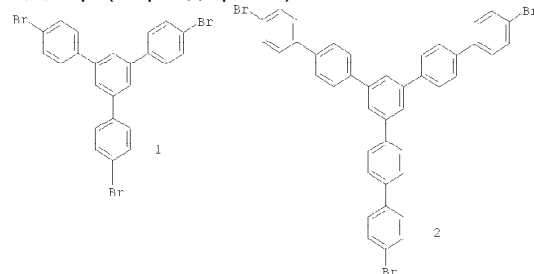
## (54) РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической и электронной отраслям промышленности, а конкретно к разветвленным полифениленам и способу их получения. Изобретение может быть использовано при производстве дисплеев, в электрофотографии, при изготовлении осветительных источников, фотодетекторов, сенсоров, полевых транзисторов, диодных лазеров и в других областях, когда необходимо обеспечить люминесценцию при преобразовании электрической энергии в световую. Изобретение касается полифениленов следующей общей формулы:



где n - степень полимеризации от 5 до 20; m = 1, 2; q = 1, 2; Ar - ариленовая группа, карбоксинафтильная группа, нафтилимидная, нафтильная, антраценовая группы, гетероциклическая группа, в том числе пиридинная и бипиридинная. Также изобретение относится к способу получения полифениленов указанной выше общей формулы, заключается в проведении полимеробразующей реакции кросс-сочетания в присутствии комплексов никеля или палладия, а также бром- и/или бороксизамещенных ароматических и гетероароматических соединений, в которой в качестве разветвляющего мономера применяется 1,3,5-три(n-бромфенил)бензол или 1,3,5-три(n-бромдифенил)бензол.



2 н.п. ф-лы, 9 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006119799/04, 07.06.2006**(24) Effective date for property rights: **07.06.2006**(45) Date of publication: **10.04.2008 Bull. 10**

Mail address:

**129090, Moskva, a/ja 11, Patentnaja firma  
PROPATENT**

(72) Inventor(s):

**Khotina Irina Anatol'evna (RU),  
Kushakova Natalija Sergeevna (RU),  
Rud' Dmitrij Alekseevich (RU),  
Vitukhnovskij Aleksej Grigor'evich (RU)**

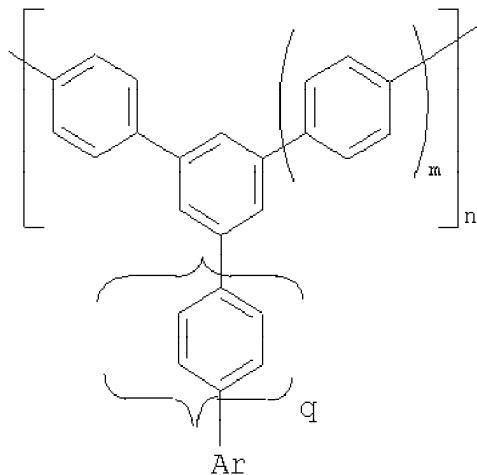
(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju  
"MIRKON" (RU)**(54) **BRANCHED POLYPHENYLENES AND METHOD FOR THEIR PREPARING**

(57) Abstract:

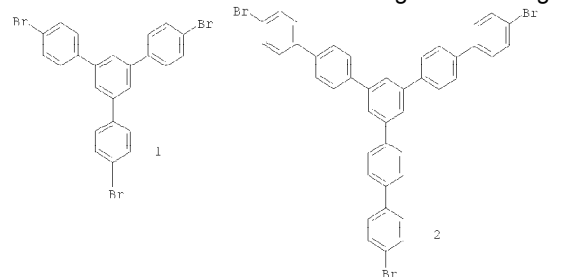
FIELD: organic chemistry, chemical technology, chemical industry, electronics.

SUBSTANCE: invention relates to branched polyphenylenes and a method for their synthesis. Invention concerns polyphenylenes of the following general formula:



wherein n means degree of polymerization from 5 to 20; m = 1, 2; q = 1, 2; Ar means arylene group, carboxynaphthyl group, naphthylimide, naphthyl, anthracene groups, heterocyclic group and among them pyridyl and bis-pyridyl groups.

Also, invention relates to a method for synthesis of polyphenylenes of the formula given above that involves carrying out the polymerization reaction of cross-coupling in the presence of nickel or palladium complexes, and bromine- and/or boronxy-substituted aromatic and heteroaromatic compounds wherein 1,3,5-tri-(p-bromophenyl)benzene of the formula (1): or 1,3,5-tri-(p-bromodiphenyl)benzene of the formula (2): are used



Invention can be used in production of displays, in electrophotography, in making fixtures, photodetectors, sensors, field transistors, diode lasers and in other branches for providing luminescence in conversion of electric energy to light energy.

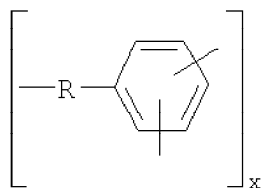
EFFECT: improved method of synthesis, valuable properties of compounds.

3 cl, 9 dwg, 4 ex

Изобретение относится к химической и электронной отраслям промышленности, а конкретно к разветвленным полифениленам и способу их получения. Изобретение может быть использовано при производстве дисплеев, в электрофотографии, при изготовлении осветительных источников, фотодетекторов, сенсоров, полевых транзисторов, диодных лазеров и в других областях, когда необходимо обеспечить люминесценцию при преобразовании электрической энергии в световую.

Одним из направлений конструирования дисплеев является использование органических материалов для светоизлучающих диодов (OLED), которые значительно более дешевы, чем на основе неорганических. Особый интерес представляют материалы, излучающие свет в синей и фиолетовой областях, и их круг ограничен фениленовыми структурами. К ним относятся полифенилены, разветвленные звездообразные полифенилены, полиарилэтилены, а также разветвленные большие молекулы, такие как фениленовые дендримеры.

Известны шитые полифенилены следующей общей формулы

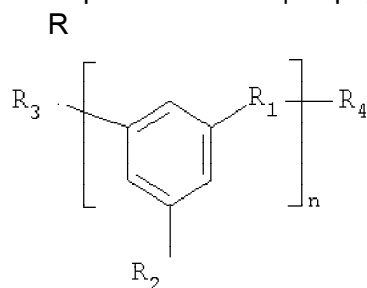


Эти полифенилены получают на основе диэтильных ароматических соединений или смеси диэтильных ароматических и моноэтильных ароматических или алифатических соединений в присутствии металлокомплексов как катализаторов при температурах до 200°C (US №3705131, МПК 2 C08F 9/00, 1972; GB №1337740, МПК 2 C08F 9/00, 1973).

Сложность и нетехнологичность известного способа обусловлена синтезом этильных соединений и применением специфических металлокомплексных катализаторов, синтез которых также затруднен. Кроме того, известный метод не позволяет получить светоизлучающие материалы вследствие тушения люминесценции металлокомплексом, остающимся в полимере после выделения.

Нерастворимость полимера затрудняет его переработку, в частности не позволяет наносить полимер на подложку в виде раствора, однако в случае получения полимера непосредственно на подложке в тонком слое в результате напыления компонентов и их последующей полимеризации полимерные шивки также способствуют тушению люминесценции.

Известен более простой способ получения аналогичных структур, растворимых полифениленов общей формулы



$\text{R}_3; \text{R}_4 = -\text{OCH}_3; -\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3,$

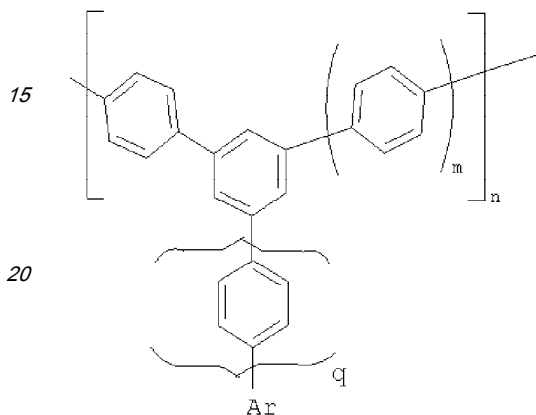
$\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  - ароматические группы.

В соответствии с этим известным способом полифенилены получают на основе доступных моно- и диацетилароматических соединений или их этилкеталей в растворе в присутствии кислотных катализаторов, например п-толуолсульфокислоты или газообразного хлористого водорода, при комнатной температуре (US №4064097, МПК 3 C08L 65/02, 1977; SU №302022, МПК 6 C08G 61/10, 1972).

Однако дефектные фрагменты дипнонового типа, а также концевые ацетильные или кетальные группы полностью исключают люминесценцию таких полимеров.

Технический результат изобретения заключается в получении разветвленных полифениленов с использованием реакций, которые приводят к полимерным структурам, лишенным химических дефектов, тушащих люминесценцию. Разветвленность структуры обеспечивает растворимость, то есть перерабатываемость полимерного материала, что является необходимым условием его применения в OLED. Полимеры обладают эффективной люминесценцией в широком диапазоне видимого спектра, в том числе в сине-фиолетовой области, и могут быть применены в качестве активных слоев светоизлучающих диодов.

Для решения поставленной задачи используют полифенилены следующей общей формулы:



где

$n$  - степень полимеризации от 5 до 20;

$m = 1, 2$ ;

$q = 1, 2$ ;

$Ar$  - ариленовая группа, карбоксинафтильная группа, нафтилимидная, нафтильная, антраценовая группы, гетероциклическая группа, в том числе пиридинная и бипиридинная.

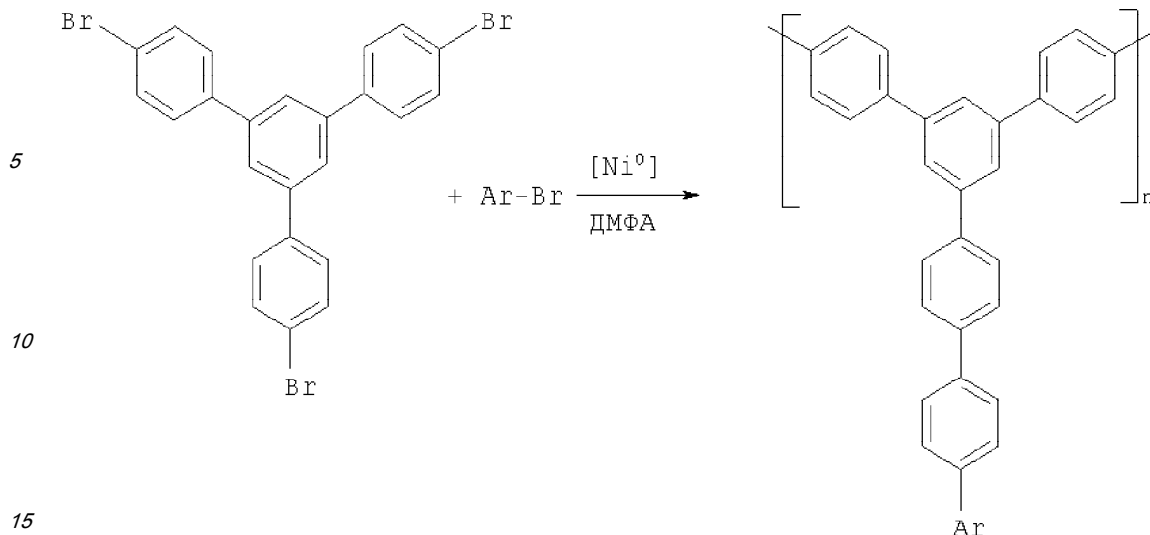
Способ получения полифениленов указанной выше общей формулы заключается в проведении полимеробразующей реакции кросс-сочетания бромзамещенных ароматических или гетероароматических соединений или реакции бромзамещенных и борокси- или пинаколборатзамещенных ароматических или гетероароматических соединений в присутствии комплексов никеля или палладия, в которой в качестве исходных и одновременно разветвляющих мономеров применяются 1,3,5-три( $n$ -бромфенил)бензол или 1,3,5-три( $n$ -бромдифенил)бензол.

Материалы исследованы с точки зрения оптических свойств, в первую очередь, люминесценции. Определено, что данные вещества обладают эффективной флуоресценцией в синей области спектра при 370-410 нм и также обладают высокими относительными квантовыми выходами флуоресценции в диапазоне от 50 до 94%. Предварительные исследования показали значительную электролюминесценцию пленок полимеров в данном спектральном диапазоне.

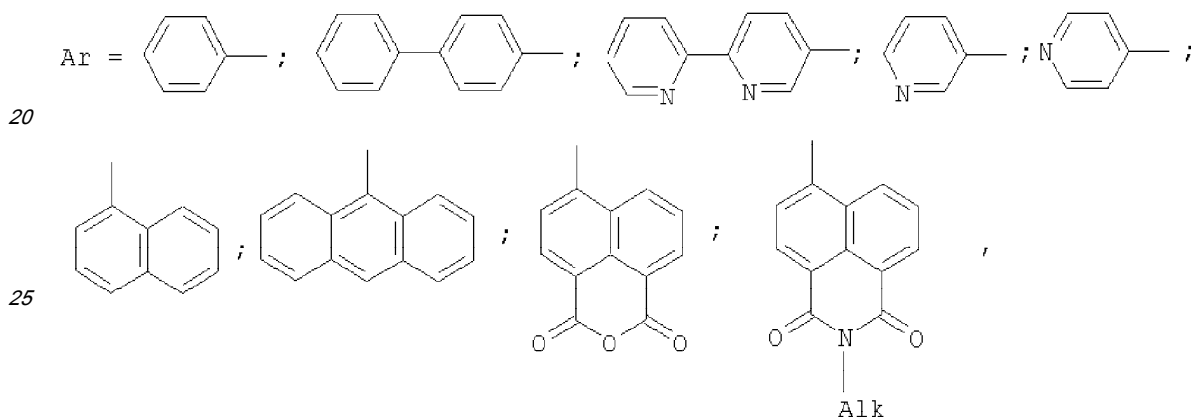
Возможность осуществления изобретения подтверждается следующими примерами синтеза.

Пример 1. Получение полимера из 1,3,5-три( $n$ -бромфенил)бензола (мономер 1) с катализатором  $Ni(0)$  ( $m = 1$ ;  $q = 2$ ) в соответствии с реакцией, протекающей по следующей схеме.

50



где



$[Ni^0]NiCl_2 + Zn + Ph_3P + bipy$ .

Предварительно проводят синтез разветвляющего мономера - 1,3,5-три(*n*-бромфенил)бензола (1).

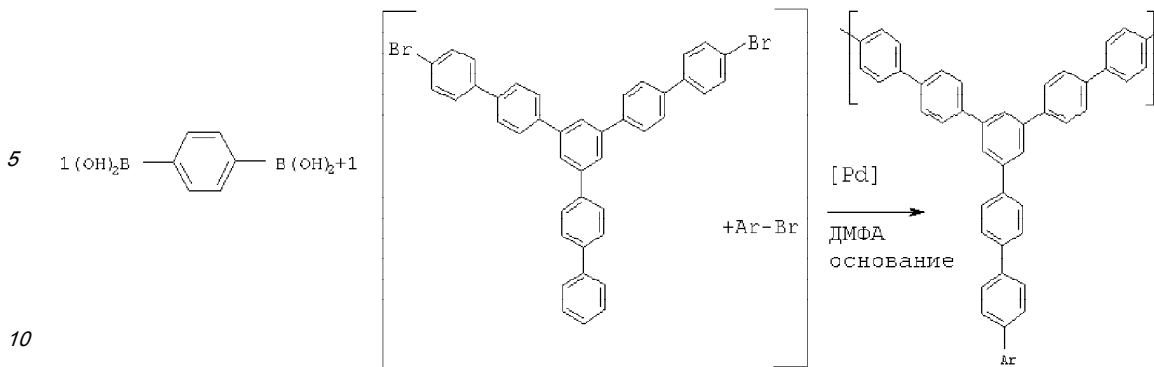
При комнатной температуре в 500 мл колбу загрузили 60 г (0,3 моль) *n*-бромацетофенона, 60 мл (0,36 моль) ортомуравьиного эфира и 50 мл бензола и в течение трех часов пропускали через этот раствор газообразный HCl. Спустя один час раствор становится буро-красного цвета и выпадет осадок.

Полученный осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, пока розовый осадок не стал белым, и сушили в вакууме. Выход составил 29% (2,6 г).

Перегоняют диметилформамид (ДМФА) в среде аргона в присутствии гидрида кальция.  $T_{кип} ДМФА = 153^{\circ}C$ . Безводный  $NiCl_2$  (0,026 г, 0,0002 моль),  $Ph_3P$  (0,112 г, 0,0004 моль), бипиридил (0,032 г, 0,0002 моль), 4-бромбензол (0,67 г, 4,25 моль) и 1,3,5-три(*n*-бромфенил)бензол (1) (2,3 г, 0,0043 моль) помещают в пробирку Шленка, заполненную аргоном. Пробирку вакуумируют и заполняют аргоном (5 раз). Затем в нее добавляют сухой ДМФА (1 мл).

Реакционную смесь быстро нагревают до  $90^{\circ}C$  и затем перемешивают при этой температуре в течение 6 часов. В первые 10 минут реакционная масса становится красно-коричневой, что свидетельствует об образовании каталитического комплекса. Конечный раствор высаживают в метанол, собирают осадок, промывают его раствором HCl, водой, метанолом и высушивают в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре в течение 10 часов. Выход составляет 76% (1,7 г).

Пример 2. Получение полимера из 1,3,5-три(*n*-бромдифенил)бензола (мономер 2) и фенилендиборной кислоты с катализатором Pd(0) в соответствии с реакцией, протекающей по следующей схеме.



где Ar - в соответствии с примером 1,

[Pd]=Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; PdCl<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P; PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P; Pd(Ac)<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P.

Предварительно осуществляют синтез мономера - 1,3,5-три(n-бромдифенил)бензола (2).

15 При комнатной температуре в 200 мл колбу загрузили 10 г (0,036 моль) бромацетофенона, 21,5 мл (0,13 моль) ортомуравьиного эфира и 25 мл бензола и в течение трех часов пропускали через этот раствор газообразный HCl. Спустя один час раствор становится буро-красного цвета и выпадет в осадок.

20 Полученный осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, пока розовый осадок не стал белым, и сушили в вакууме. Выход составил 42% (3,9 г).

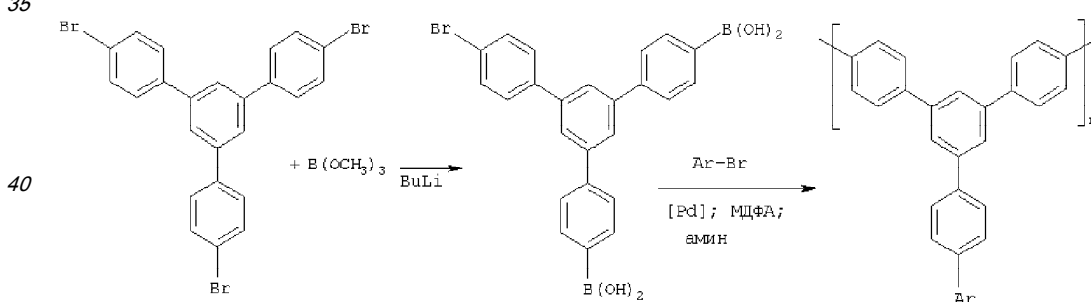
Перегнали растворители непосредственно перед синтезом в среде аргона.

25 В пробирку Шленка, продуваемую сухим аргоном, загружали исходные продукты в токе аргона: 0,5 г (0,003 моль) фенилдиборной кислоты, 0,9 г (0,001656 моль) 1,3,5-три(n-бромфенил)бензола и 0,375 г (0,00135 моль) 4-бром-1,8-нафталевого ангидрида, добавили ДМФА и катализатор - тетра-кисстрифенилфосфин палладий, 25 мг тетрабутиламмония хлористого, подогревали до полного растворения исходных веществ.

При слабом нагреве произошло растворение, а при увеличении температуры масса стала ярко-оранжевая. Реакционную массу нагревали до 80°C и перемешивали при этой температуре в течение 2 часов.

30 Раствор высадили в метанол и образовавшийся осадок отфильтровали. Осадок промывали раствором HCl, водой, метанолом и высушивали в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре в течение 10 часов. Выход составил 65% (0,7 г).

Пример 3. Получение полимера из 1,3-ди(n-бороксифенил), 5-(n-бромфенил)бензола (мономер 3) с катализатором Pd(0) в соответствии с реакцией, протекающей по следующей схеме.



Ar - в соответствии с примером 1,

45 [Pd]=Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; PdCl<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P; PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P; Pd(Ac)<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P.

Предварительно осуществляют получение 1,3-ди(n-бороксифенил), 5-(n-бромфенил)бензола (мономер 3).

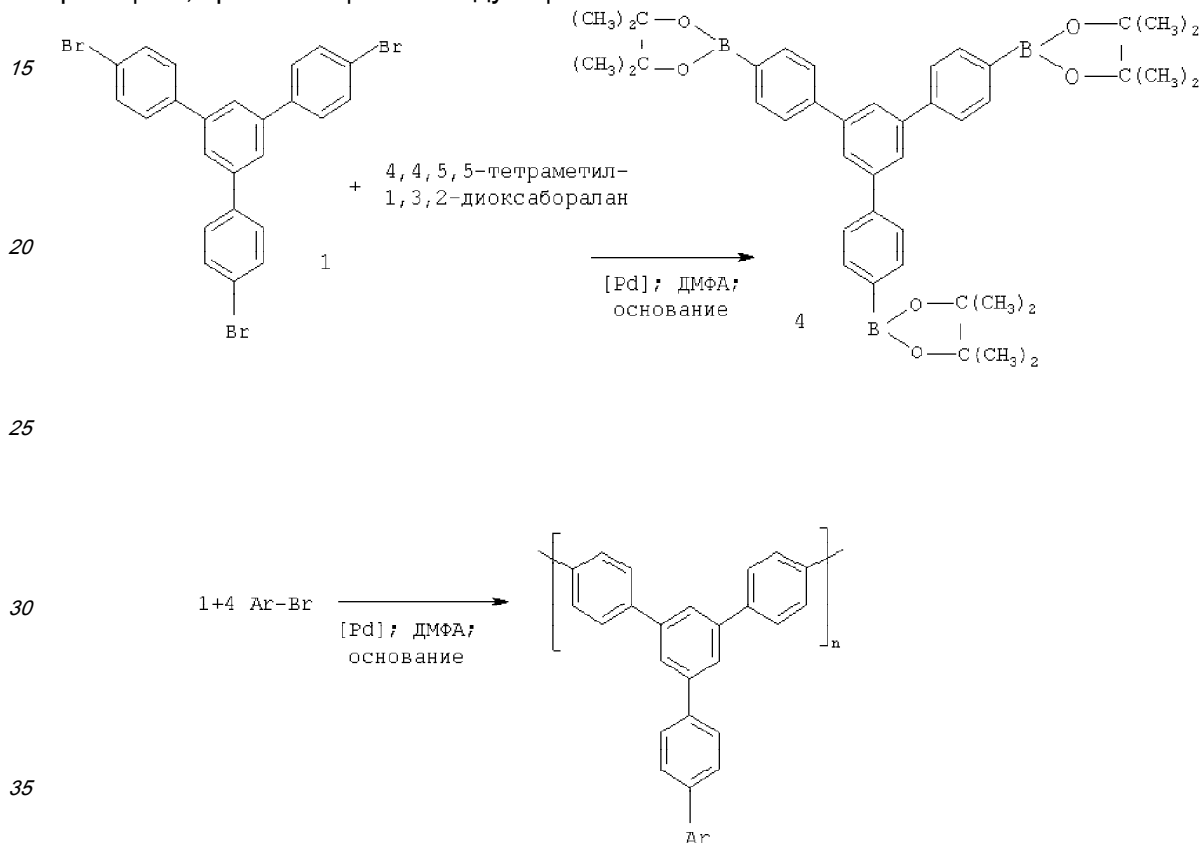
50 К раствору 3 г (0,0055 моль) мономера 1 (1,3,5-три(n-бромфенил)бензол) в ТГФ (100 мл) при температуре -78°C и перемешивании добавляют 6,64 мл 2,5 М раствора n-бутиллития в гексане в течение 30 мин. Реакционную массу перемешивают в течение 6 часов при этой же температуре и затем добавляют 4,1 мл (53 ммоль) триметилбората. Смесь нагревают до комнатной температуры, разбавляют хлороформом, промывают водой и сушат. Затем смесь разделяют на хроматографической колонке с силикагелем - элюэнт -

хлороформ. Выход - 42%. Далее в пробирку Шленка, заполненную аргоном, помещают 1,3-ди(п-бороксифенил), 5-(п-бромфенил)бензола (мономер 3) (1,8 г, 0,0043 моль). Пробирку вакуумируют и заполняют аргоном (5 раз). Затем в нее добавляют сухой ДМФА (1 мл), катализатор - тетра-тас-трифенилфосфин палладий, 25 мг тетрабутиламмония хлористого.

5 Реакционную смесь быстро нагревают до 90°C и затем перемешивают при этой температуре в течение 1 часа. Затем в пробирку добавляют бромбензол (0,67 г, 0,0043 моль) и нагревают при этой же температуре в течение 5 часов.

Конечный раствор высаживают в метанол, собирают осадок, промывают его раствором HCl, водой, метанолом и высушивают в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре в течение 10 часов. Выход составляет 95% (1,7 г).

10 Пример 4. Получение полимера из мономера 1 и 1,3,5-три(п-фенилпинаколборат)бензола (мономер 4) с катализатором Pd(0) в соответствии с реакцией, протекающей по следующей схеме.



Ar - в соответствии с примером 1,

[Pd]-Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; PdCl<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P; PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P; Pd(Ac)<sub>2</sub>+Ph<sub>3</sub>P.

40 Предварительно осуществляют получение 1,3,5-три(п-фенилпинаколборат)бензола (мономер 4). 2. Растворяем 1,3,5-три(п-бромфенил)бензол (0,5 г, 0,9208 ммоль) в перегнанном тетрагидрофуране (15 мл). 3. Добавляем катализатор - [1,1'-бис(дифенилфосфино)-ферроцен]дихлорпалладий (2) комплекс с дихлорметаном (1/1) (0,1 мол. %). Добавляем 4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборалан (2,7624 ммоль, 1 М, 3,3 мл (с учетом 20% избытка). Раствор моментально становится темно-вишневым. Затем добавляем основание (триэтиламин - 9 ммоль, 1,3 мл). Происходит бурное выделение газа. Производим нагревание до 80°C в течение 4-х часов. Образовавшийся осадок высаживаем в метанол, после чего фильтруем на мембранном фильтре.

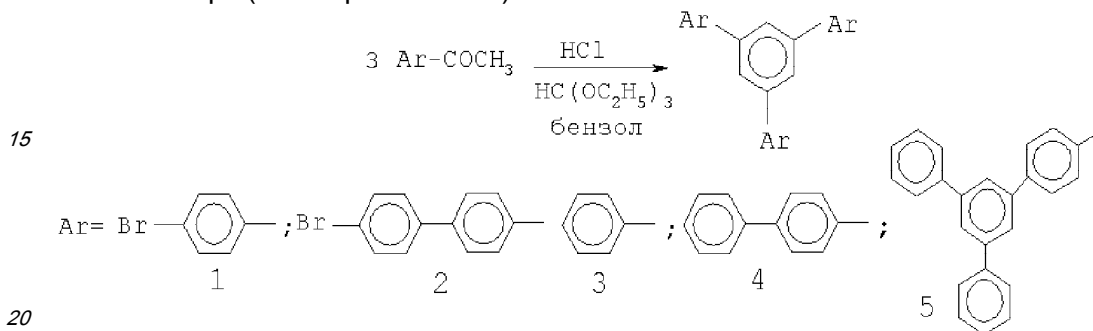
В пробирку Шленка, продуваемую сухим аргоном, загружали исходные продукты в токе аргона: 0,21 г (0,003 моль) мономера 4, 0,9 г (0,001656 моль) 1,3,5-три(п-бромфенил)бензола и 0,375 г (0,00135 моль) 4-бром-1,8-нафталевого ангидрида, добавили ДМФА и катализатор - тетра-кис-трифенилфосфинпалладий, 25 мг тетрабутиламмоний хлористый, подогревали до полного растворения исходных веществ.

При слабом нагреве произошло растворение, а при увеличении температуры масса

стала ярко-оранжевая. Реакционную массу нагревали до 80°C и перемешивали при этой температуре в течение 2 часов.

Раствор высадили в метанол и образовавшийся осадок отфильтровали. Осадок промывали раствором HCl, водой, метанолом и высушивали в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре в течение 10 часов. Выход составил 60% (0,56 г).

Строение полученных полимеров было подтверждено с помощью модельных соединений. В качестве модельных соединений были изучены 1,3,5-трифенилбензол (3), 1,3,5-три(дифенил)бензол (4) и тридекафенил (5). Как исходные, так и модельные соединения были получены циклотримеризацией соответствующих моноацетилароматических соединений в присутствии триэтилортоформиата и кислотного катализатора (газообразного HCl) по схеме:



На фиг.1 показан спектр ЯМР<sup>13</sup>C (и <sup>1</sup>H) для соединения 3 - 1,3,5-трифенилбензол с отнесением сигналов.

На фиг.2 показан спектр ПМР для соединения 5 - тридекафенил с отнесением сигналов.

На фиг.3 представлен рентгеноструктурный анализ соединения 4.

На фиг.4 показан масс-спектр соединения 1.

На фиг.5 показан ПМР-спектр 1,3,5-три(4-пинаколборат-ил-фенил)бензола.

На фиг.6 представлен ЯМР<sup>13</sup>C-спектр 1,3,5-три(4-пинаколборат-ил-фенил)бензола.

На фиг.7 показан ИК-спектр полимера с карбоксинафтильными группами.

На фиг.8 показан ПМР-спектр разветвленного полифенилена.

На фиг.9 представлен ЯМР<sup>13</sup>C-спектр полифенилена.

Были изучены ЯМР-спектры соединения 3, что позволило отнести сигналы основной ароматической структуры в полимерах. На фиг.1 показаны ЯМР <sup>13</sup>C-спектры 1,3,5-трифенилбензола (3); а) <sup>13</sup>C - {<sup>1</sup>H}-спектр; б) спин-спиновое взаимодействие <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H не скомпенсировано. Положения сигналов монозамещенных бензольных колец находятся в хорошем соответствии с положениями, приведенными в каталогах для бифенила. Два сигнала - "а" и "f" следует отнести к четвертичным и третичным атомам углерода 1,3,5-тризамещенного бензольного кольца соответственно. Это подтверждается <sup>13</sup>C-ЯМР-спектром 3, в котором спин-спиновое взаимодействие <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H не подавлено: сигнал третичных атомов углерода ("f") с константами спин-спинового взаимодействия 1J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H)≈157 Hz и 3J(13C-1H)≈6,2 Hz и сигнал четвертичного атома углерода ("а") на триплет с константой 2J(13C-1H)≈3,4 Hz.

На фиг.2 представлен ПМР-спектр тридекафенила (5) с отнесением сигналов. Положение сигналов и соотношение интегральных интенсивностей однозначно подтверждает строение этого соединения.

Строение соединения 4 подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, представленного на фиг.3.

Длины связей центрального бензольного кольца молекулы 4 (1,395(3) Å (фиг.3) соответствуют стандартной длине ароматической связи (1,394(5) Å). Однако в п-фениленовых фрагментах C-C-связи уже слегка укорочены. Длины связи CPh-CPh равны 1,480 Å для 4. Эти величины близки по длине или чуть короче тех же связей в 1,3,5-трифенилбензоле (3) (1,487 Å).

Замечено, что длины связей в терминальных фенильных группах, так же как и длины связей между терминальным ядром и предыдущим ядром, несколько короче стандартных



величин, вероятно, благодаря термическому движению молекулы. Бензольные кольца в молекуле 4 планарны. Трифенилбензольный фрагмент в соответствии с его 32-симметрией имеет конформацию пропеллера. В целом, для молекулы 4 большинство длин связей и углов близко к их низкомолекулярным аналогам, т.е. геометрические параметры не

5 изменяются с увеличением размера молекулы.

Таким образом, сравнение данных рентгеноструктурного анализа для циклотримеров 3 и 4 показало, что центральное 1,3,5-трифенилбензольное кольцо указанных соединений является достаточно планарным по отношению к соседним бензольным кольцам, а структура ветвей является рыхлой и допускает внедрение молекул включения.

10 Таким образом, наличие в циклотримерах 1,3,5-тризамещенного ядра доказано различными методами, в спектрах ЯМР произведено отнесение сигналов, которое позволяет отнести сигналы в спектрах полимеров и доказать их структуру.

Одним из исходных соединений для синтеза полифениленов служил 1,3,5-три(п-бромфенилил)бензол (1).

15 Масс-спектр соединения 1 приведен на фиг.4.

На фиг.5 и 6 показаны ЯМР-спектры ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно), полностью подтверждающие строение исходного для реакций Сузуки соединения - 1,3,5-три(4-пинаколборат-ил-фенил)бензола, синтезированного из соединения 1, его взаимодействием с бис-пинаколборатом по Сузуки. Данные элементного анализа по бору полностью

20 соответствуют расчетным данным.

Полифенилены были охарактеризованы элементным анализом. Для контроля содержания концевых групп брома проводили анализ на бром. Содержание брома составляло от 5 до 25%. Последнее значение соответствовало полимеру, который был получен только на основе три- и монофункционального мономера. Более низкие значения брома получались при блокировании концевых групп дополнительной порцией

25 монофункционального соединения. В полимерах с нафтилимидной, пиридинной и бипиридинной группами определяли содержание азота. Например, в полимере с нафтилимидной группой оно составляло 5,8% (расчет - 6,2%).

Полимер с карбоксинафтильными группами был исследован ИК-спектроскопией (фиг.6).

На фиг.7 показан ИК-спектр полимера с карбоксинафтильными группами.

30 В спектре наблюдаются колебания при длине волн 830, 1500 и 1600  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует замещенному бензольному кольцу. Также присутствуют полосы при 1730-1770  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие ангидридную группу.

Были сняты ЯМР-спектры ряда полимеров. Наиболее характерные приведены на фиг.8 и

35 9. В спектре ПМР ( $^1\text{H}$ ) дублет дублетов при 7,14-7-25 м.д. может быть отнесен к п-замещению бензольных колец. Синглет при 7,72 м.д. относится к 1,3,5-замещенному бензольному кольцу. Больше информации можно извлечь из спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР (фиг.6).

40 Сигналы при 131,94 м.д., а также при 128,5-129,0 м.д. можно отнести к атомам углерода бензольного кольца. Сигналы при 141,32 и 125,01 м.д. относятся к замещенному и незамещенному атому углерода бензольного кольца соответственно.

Были измерены молекулярные массы полимеров.

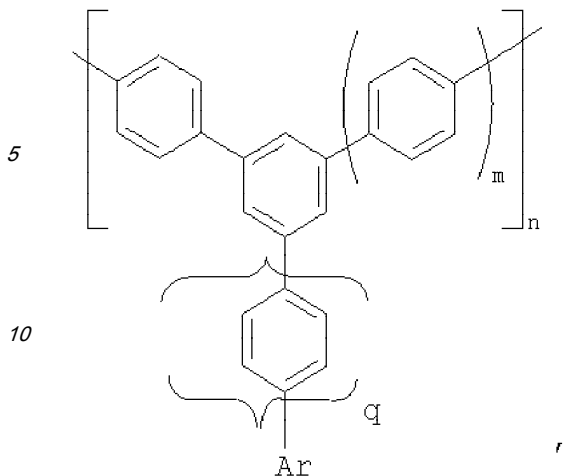
Средневесовые молекулярные массы  $M_w$ , определенные ГПХ с полистирольным стандартом, составляли от 1039 и до 1650 с коэффициентом полидисперсности 1,6 и 1,3

45 соответственно. Вероятно, для таких разветвленных полимеров только значения полидисперсности заслуживают доверия, тогда как абсолютные значения молекулярных масс могут очень сильно отличаться от истинных значений в связи с использованием полистирольных стандартов, не подходящих для данных полимеров. Определение молекулярной массы для полимеров методом седиментации в ультрацентрифуге дало  $M_w$  -

50 от 5330 и до 8500.

#### Формула изобретения

##### 1. Полифенилены общей формулы



15 где  $n$  - степень полимеризации от 5 до 20;

$m = 1, 2$ ;

$q = 1, 2$ ;

Ar - ариленовая группа, карбоксинафтильная группа, нафтилимидная, нафтильная, антраценовая группы, гетероциклическая группа, в том числе пиридинильная и

20 бипиридинильная.

2. Способ получения полифениленов по п.1 включает проведение полимеробразующей реакции кросс-сочетания бромзамещенных ароматических или гетероароматических соединений или реакции бромзамещенных и борокси- или пинаколборатзамещенных ароматических или гетероароматических соединений в присутствии комплексов никеля или

25 палладия, в которой в качестве исходных и одновременно разветвляющих мономеров применяются 1,3,5-три( $n$ -бромфенил)бензол или 1,3,5-три( $n$ -бромдифенил)бензол.

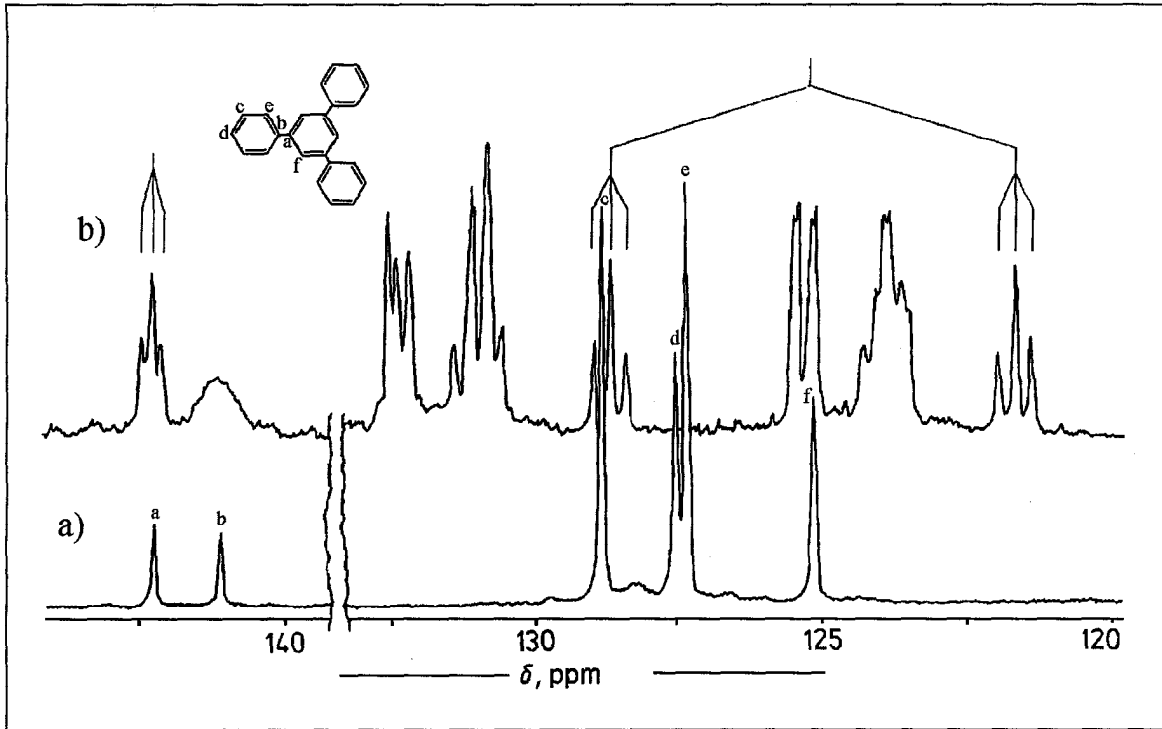
30

35

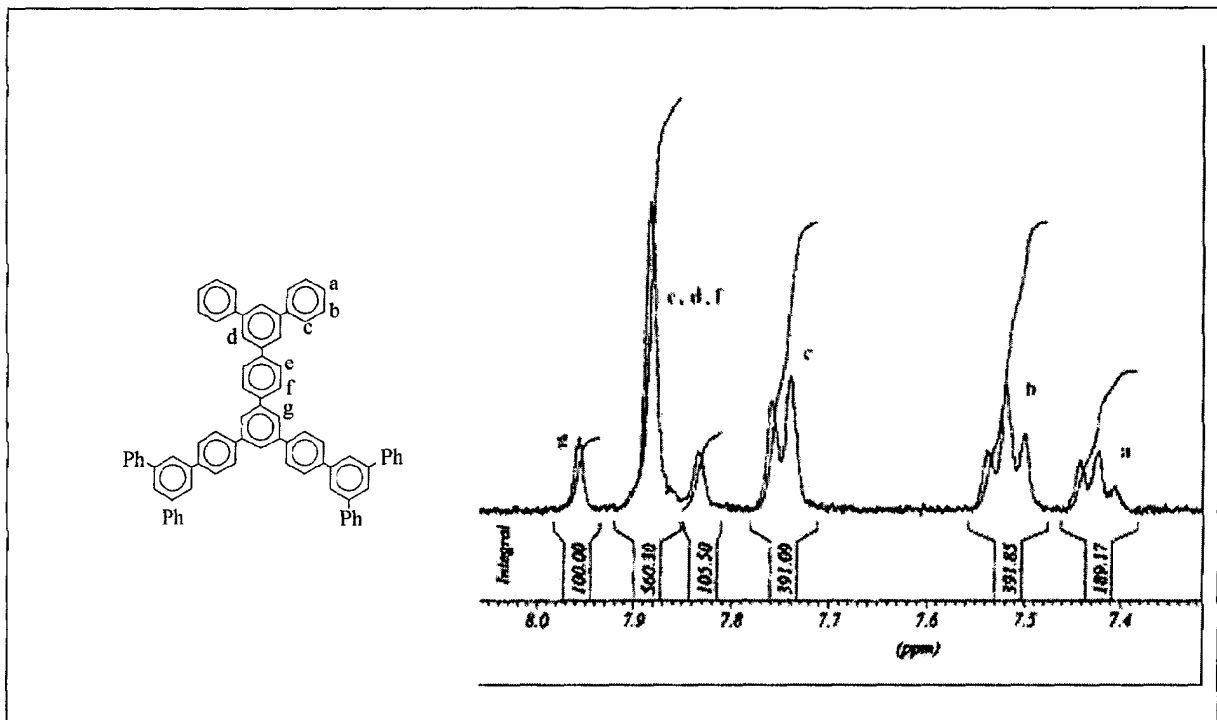
40

45

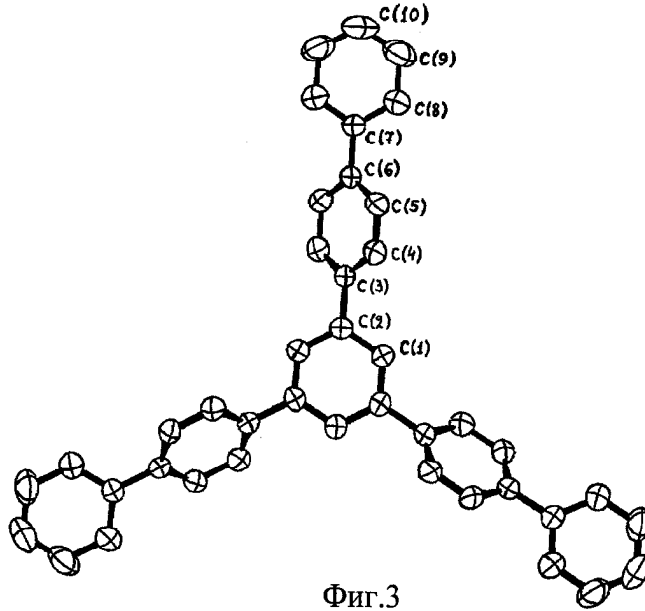
50



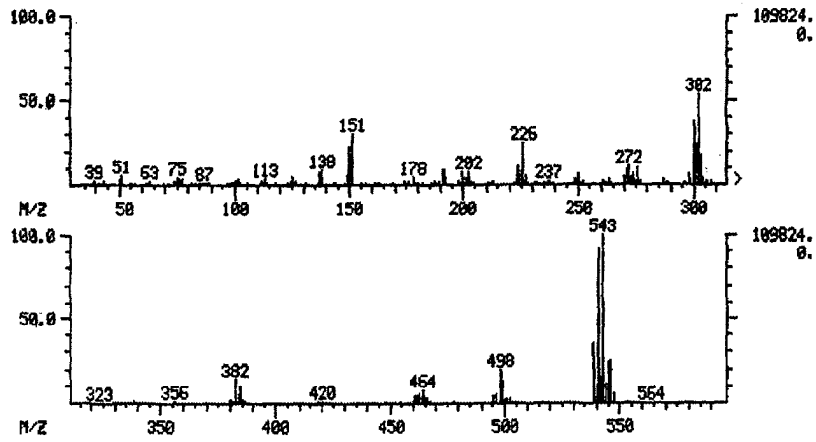
Фиг.1



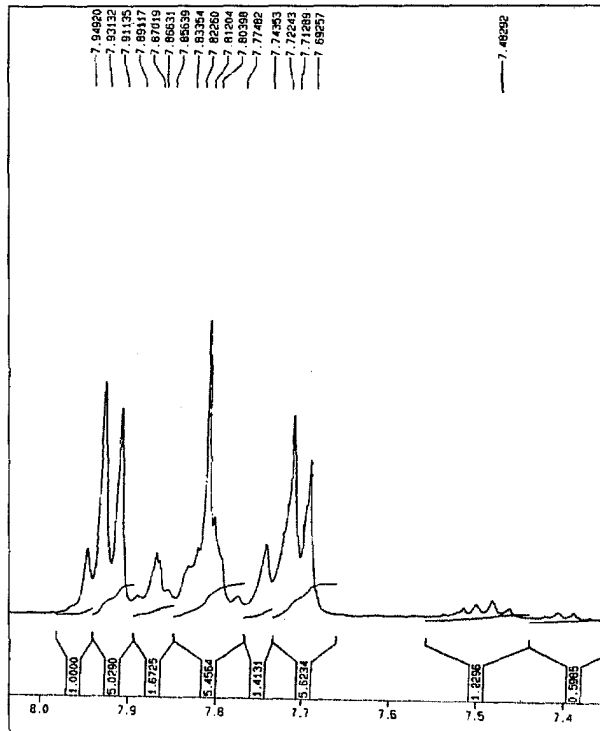
Фиг.2



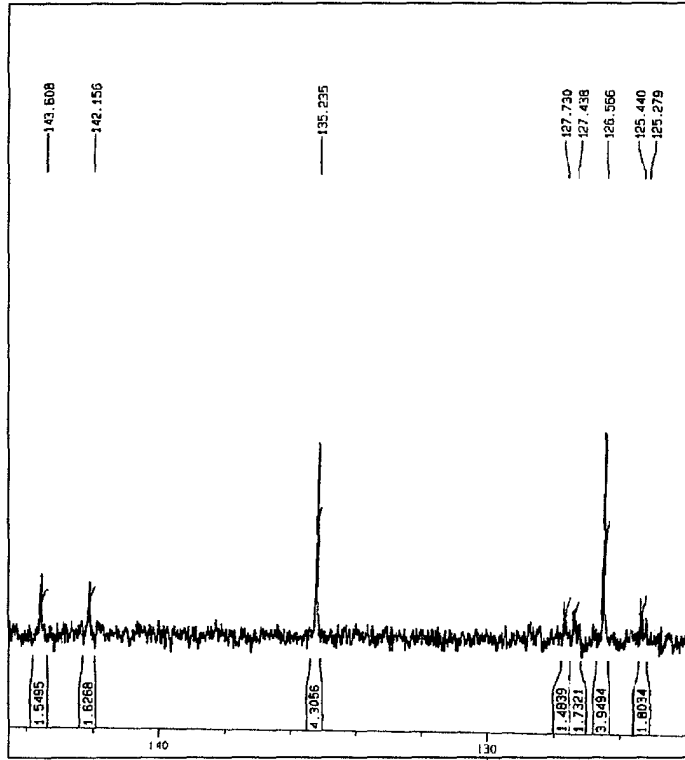
Фиг.3



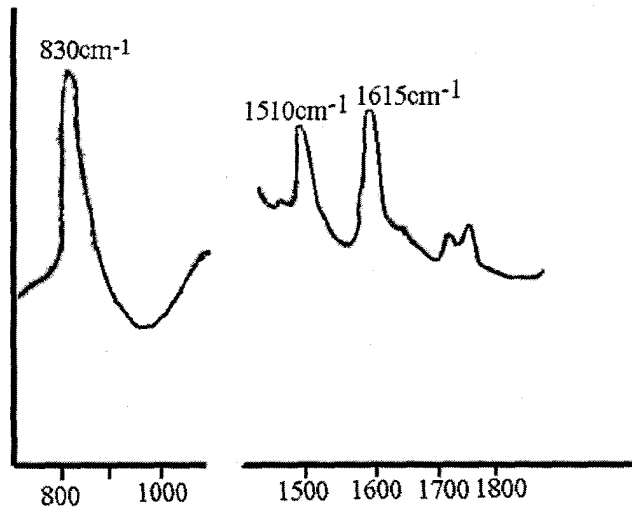
Фиг.4



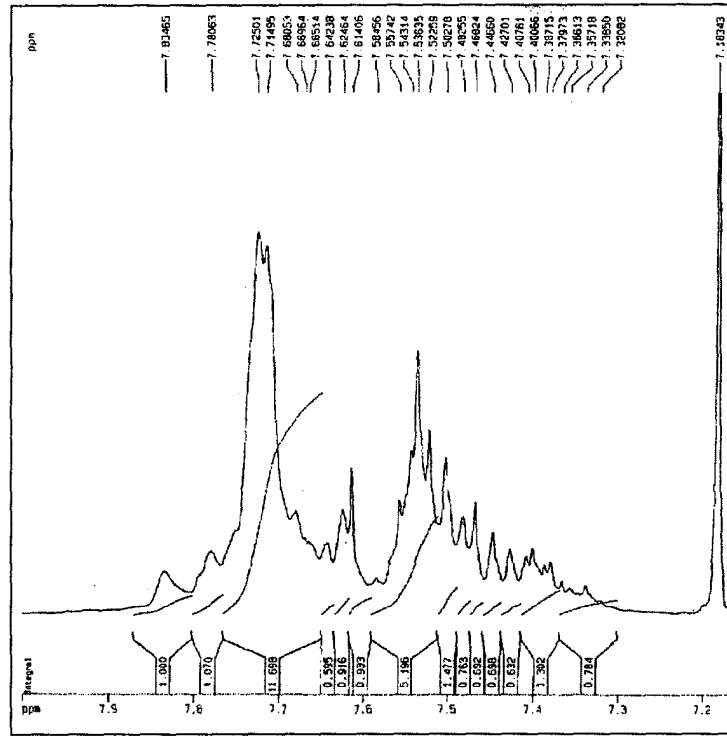
Фиг.5



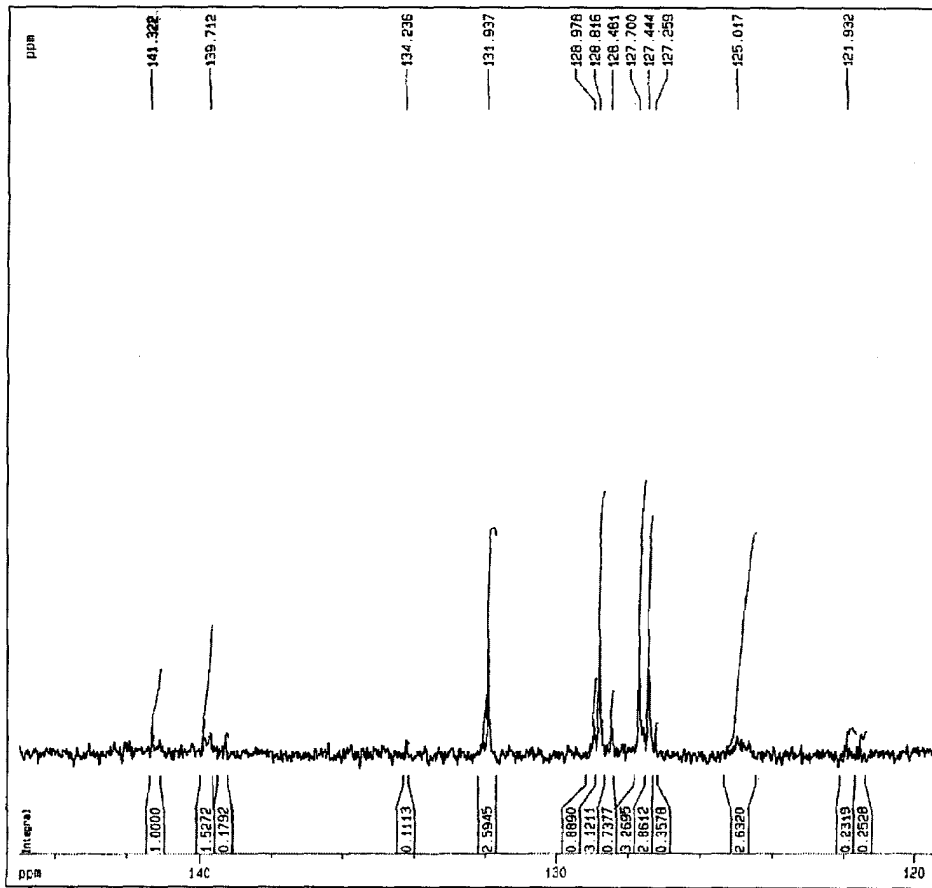
Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8



Фиг.9