

УДК 541.64:539.199:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИИ В ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНАХ
МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

*Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеева С. Г.,
Воробьев В. Д., Слоним И. Я.*

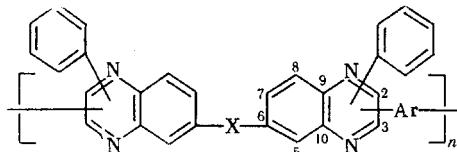
С помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C обнаружена изомерия в полифенилхиноксалинах и количественно измерено соотношение изомеров. Показано, что варьирование растворителя, в котором проводится реакция поликонденсации, позволяет в некоторых пределах изменять соотношение изомеров (от 45 : 55 до 60 : 40).

Одной из важных задач науки о полимерах в настоящее время является экспериментальное обнаружение и количественное измерение разновидности полимеров, выявление факторов, позволяющих регулировать разновидность и изменять ее в нужном направлении [1].

Для перспективных термостойких полимеров — полихиноксалинов, синтезируемых поликонденсацией ароматических тетрааминов с тетракарбонильными соединениями, в литературе отмечалась возможность образования нескольких изомеров [2, 3], однако прямого экспериментального подтверждения это предположение не имело.

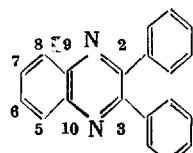
В данной работе мы поставили перед собой задачу обнаружить изомерию в полифенилхиноксалинах (ПФХ) и количественно измерить соотношение изомеров, а также выяснить возможность влияния на содержание разных изомеров путем варьирования условий синтеза и природы реагентов. В качестве метода исследования была выбрана спектроскопия ЯМР ^{13}C , с помощью которой удалось [4] обнаружить изомерные структуры в цепях полиамидокислот.

Объектами исследования были ПФХ.

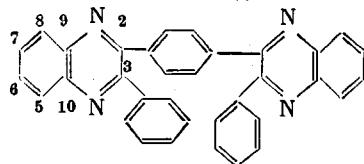


Условия их синтеза, вязкостные характеристики и элементный состав указаны в таблице. Общая формула синтезированных ПФХ приведена с учетом возможной изомерии по положениям 2 и 3 хиноксалинового цикла. Синтез ПФХ в *m*-крезоле осуществляли аналогично [5], в хлороформе — по способу, разработанному Коршаком и сотр. [6], в пиридине и других растворителях — аналогично [7]. Полимеры после выделения из реакционного раствора и переосаждения из хлороформа (5–8%-ный раствор) в этанол экстрагировали серным эфиром в аппарате Сокслета в течение 10 час. и сушили при остаточном давлении 10^{-2} torr в течение 6 час. при 120°.

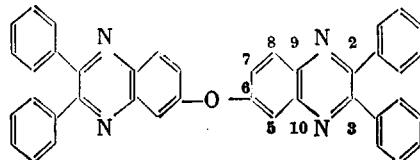
В качестве модельных соединений использовали 2,3-дифенилхиноксалин (ДФХ)



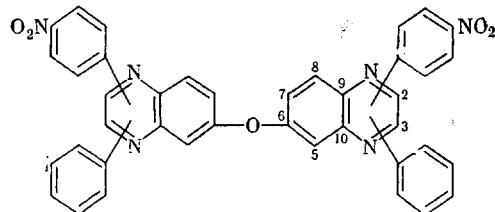
2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(3-фенилхиноксалин) – модель 1



6,6'-окси-бис-(2,3-дифенилхиноксалин) – модель 2



6,6'-окси-бис-(фенил-n-нитрофенилхиноксалин) – модель 3



Синтез ДФХ осуществляли взаимодействием стехиометрических количеств о-фенилендиамина и бензила в кипящем этиловом спирте. Продукт, дважды перекристаллизованный из этилового спирта и высушенный при 80° в вакууме ($\sim 10^{-2}$ тор), имел т. пл. 125,5–126° (126° [8]).

Модель 1 синтезировали взаимодействием 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола с о-фенилендиамином в кипящем хлороформе; после перекристаллизации из смеси метанола и хлороформа (1 : 1) и сушки при 100° в вакууме (10^{-2} тор) продукт плавился при 266–267° (260–260,5° [9]). Найдено, %: С 83,82; Н 4,43; N 11,59. Вычислено, %: С 83,93; Н 4,56; N 11,51.

Модель 2 синтезирована взаимодействием 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира с бензилом; после перекристаллизации из диметилформамида, а затем из смеси толуол – этанол (1 : 1) и сушки при 100° в вакууме продукт имел т. пл. 263,5–264,5° (264,5–265,5° [7]).

Модель 3 синтезировали взаимодействием 5,1046 г (0,02 моля) 4-нитробензила с 2,3026 г (0,01 моля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в смеси 33 мл хлороформа и 2 мл уксусной кислоты. Реакцию проводили в течение 2 час., а затем раствор выливали в 150 мл этилового спирта, выпавший порошок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме (10^{-2} тор) при 80°. Выход неочищенного продукта 6,553 г (98% от теоретич.). После перекристаллизации из смеси диметилформамида, этилового спирта, воды и сушки продукт (смесь изомеров) плавился при 154–167°. Найдено, %: С 71,49; Н 3,54; N 12,36. Вычислено, %: С 71,85; Н 3,61; N 12,56.

Для съемки спектров готовили 10%-ные растворы ПФХ и 10–20%-ные растворы модельных соединений в 1,1,2,2-тетрахлорэтане. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на частоте 22,63 МГц (спектрометр WH-90 «Брукнер») в режиме Фурье-преобразования с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. Число накоплений составляло 20 000–45 000 для ПФХ и 2000–13 000 для модельных соединений. Внутренним стандартом служил тетрахлорэтан, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилана составляет 75,5 м.д. [10]. Отнесение сигналов в спектрах ПФХ проведено с помощью спектров модельных соединений, сопоставления спектров ПФХ-1, ПФХ-2 и ПФХ-3 и регистрации спектров в условиях нерезонансной развязки от протонов.

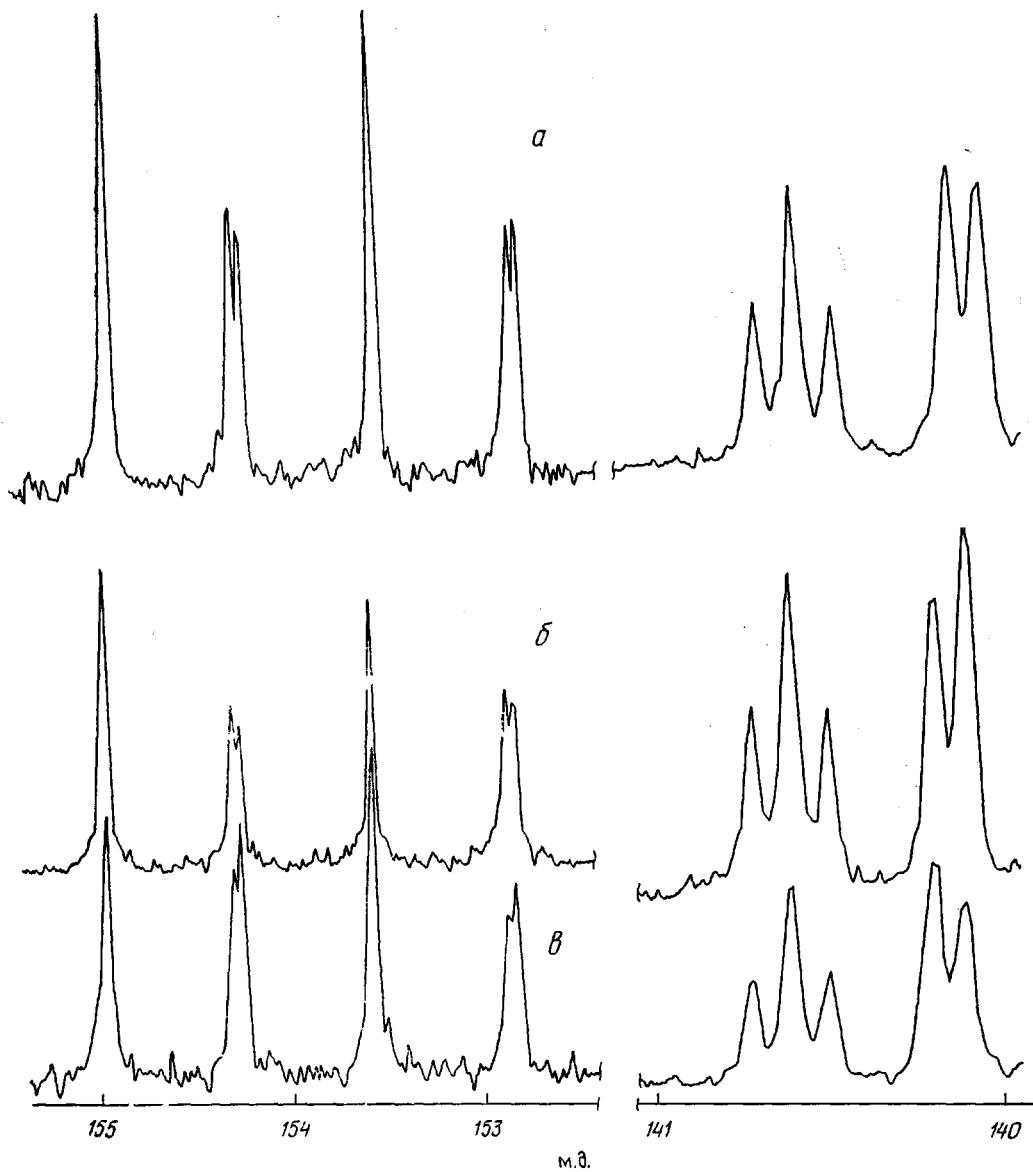
Спектры ЯМР ^{13}C и изомерный состав ПФХ. Рассмотрение спектров ЯМР ^{13}C полифенилхиноксалинов показывает, что наибольший интерес представляют сигналы четвертичных атомов углерода, расщепляющиеся на нескольких пиках. Сильнее всего расщеплены сигналы атомов C(2) и C(3) хиноксалинового цикла (рисунок); наблюдается также расщепление сигналов четвертичных атомов углерода фенильного и арильного циклов (пики с химическими сдвигами 140,16; 140,07; 140,73; 140,62; 140,51 м.д. соответственно), а также сигнала атома C(6) хиноксалинового цикла.

Условия синтеза, вязкость и элементный состав ПФХ

Полимер	X	Ar	Условия синтеза *	$\eta_{\text{пр}}^{**}$, дл/г	Элементный состав, % (найдено/вычислено)		
					C	H	N
ПФХ-1	—O—		m-крезол; 2 часа, 25°	1,70	81,09/81,58	3,94/4,03	10,79/11,19
	То же	То же	хлороформ+этанол (10:1 по объему), 2 часа, 25°	1,32	81,01/81,58	3,97/4,03	10,83/11,19
	»	»	хлороформ+уксусная кислота (10:1 по объему), 1,5 часа, 25°	1,40	81,27/81,58	3,81/4,03	10,68/11,19
	»	»	хлороформ+бензойная кислота (6% от веса CHCl_3), 1,5 часа, 25°	2,20	81,07/81,58	3,94/4,03	11,37/11,19
	»	»	N-метил-2-пирролидон; 2,5 часа, 190°	1,00	81,19/81,58	3,79/4,03	11,43/11,19
	»	»	пиперидин; 2,5 часа, 25°	0,2	80,81/81,58	4,09/4,03	10,46/11,19
	»	»	пиперидин; 2,5 часа, 106°	0,4	80,76/81,58	3,97/4,03	10,71/11,19
	»	»	пиридин; 2,5 часа, 115°	0,86	81,00/81,58	3,69/4,03	10,66/11,19
ПФХ-2	»		хлороформ+этанол (10:1 по объему), 2 часа, 25°	1,00	80,53/81,06	3,89/4,08	9,12/9,45
ПФХ-3	>C=O		m-крезол; 1,5 часа затем 1 час, 115°	1,55	81,74/82,01	3,86/3,93	10,44/10,93

* Время реакции указывается после полного прибавления тетракетона; суммарная концентрация реагирующих веществ — 0,8 моль/л.

** $\eta_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в m-крезоле при 25°.

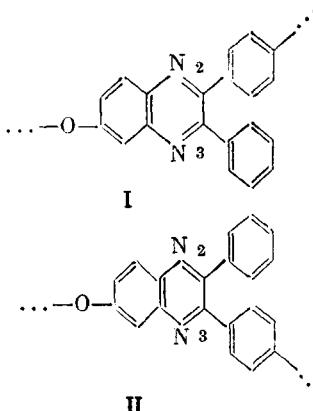


Спектры ЯМР ^{13}C 10%-ного раствора ПФХ-1 в тетрахлорэтане; полимер получен в *m*-крезоле (*a*), в *N*-метилпирролидоне (*b*), в смеси хлороформ – уксусная кислота (10 : 1 по объему) (*c*)

Наблюдаемое расщепление сигналов однозначно свидетельствует о присутствии изомерных структур в цепи ПФХ, так как если бы ПФХ представлял собой, как это принято считать [5], поли[2,2'-1,4-фенилен]-6,6'-окси-бис-(3-фенилхиноксалин)], то каждый из перечисленных выше четвертичных атомов углерода давал бы только один пик в спектре ЯМР ^{13}C .

Наличие изомерных структур в цепи ПФХ подтверждается расчетом химических сдвигов атомов C(2) и C(3) хиноксалинового цикла по аддитивной схеме. В ДФХ атомы C(2) и C(3) эквивалентны и дают в спектре один сигнал с химическим сдвигом 154,47 м.д. В спектре модели 1 в этой области наблюдаются два сигнала при 154,41 и 153,75 м.д., принадлежащие соответственно атомам C(3) и C(2); инкременты замещения (относительно ДФХ) составляют $-0,06$ и $-0,72$ м.д. соответственно. В спектре модели 2

в этой области также наблюдаются два сигнала — при 155,06 и 153,63 м.д., которым соответствуют инкременты 0,59 и —0,84 м.д. Если принять во внимание возможность изомерии в цепи ПФХ по положениям 2 и 3 хиноксанового цикла, то следует ожидать появления в спектре ЯМР ^{13}C ПФХ-1 четырех пиков, отвечающих атомам C(2) и C(3) в изомерных структурах I и II



Химические сдвиги атомов C(2) и C(3) в изомерах I и II можно рассчитать, комбинируя попарно приведенные выше инкременты, определенные по спектрам моделей 1 и 2, и суммируя их со сдвигом атомов C(2) и C(3) в ДФХ. Рассчитанные таким образом химические сдвиги атомов C(2) и C(3) ПФХ-1 находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными.

Рассчитанные химические сдвиги, м. д.	155,00	154,34	153,57	152,91
Экспериментальные химические сдвиги, м. д.	154,98	154,30 *	153,57	152,86 *

Расчет показывает, что пара сигналов с химическими сдвигами 155,00 и 152,91 м.д. принадлежит одному изомеру, а пара сигналов при 154,34 и 153,57 м.д. — другому изомеру. Это подтверждается, как мы увидим ниже, согласованным изменением площадей сигналов в каждой из указанных пар при изменениях соотношения изомеров (при сохранении равенства площадей сигналов внутри каждой пары). Кроме того, согласно расчету, сигналы при 155,00 и 153,57 м.д. должны отвечать атомам углерода, связанным с фенильным кольцом (C(3) в изомере I и C(2) в изомере II), и для них не должно наблюдаться дальнейшее расщепление: в то же время сигналы при 154,34 и 152,91 м.д. должны по расчету отвечать атомам углерода, связанным с фениленовым мостиком (C(2) в изомере I и C(3) в изомере II), и поскольку следующее звено также может быть связано с этим мостиком двояким образом (соответственно 2,2'- и 2,3'-мостики и 3,3'- и 3,2'-мостики), можно ожидать, что сигналы при 154,34 и 152,91 м.д. будут расщеплены на два пика. Спектр ПФХ-1 (рисунок) полностью согласуется с этими выводами, вытекающими из расчета.

Таким образом, по площадям этих пар сигналов можно определить соотношение изомерных структур в цепи ПФХ **.

* Для этих пиков наблюдается дальнейшее расщепление и поэтому приведено среднее значение химического сдвига.

** Поскольку неизвестно, какой из двух сигналов в спектре модели 2 отвечает C(2), а какой — C(3), мы не можем сказать, какая именно из вышеуказанных пар сигналов в спектре ПФХ отвечает изомеру I, а какая — изомеру II. Поэтому в дальнейшем речь идет только о соотношении изомеров, которое может быть определено совершенно строго. Для расчета соотношений изомеров использовались сигналы только однотипных атомов углерода, что позволяет получать достоверные результаты [11]. Кроме того, было показано, что изменение времени задержки между импульсами не оказывается на получаемых результатах.

Для ПФХ-1 (рисунок, а) соотношение площадей сигналов показывает, что изомеры I и II содержатся в равном количестве; примерно одинаковая интенсивность пиков, на которые расщеплены сигналы с химическими сдвигами 154,30 и 152,86 м.д., свидетельствует о равном содержании 2,2'-, 2,3'-, 3,3'- и 3,2'-мостиков в цепи полимера. Следовательно, в реакции образования ПФХ нет какого-либо предпочтительного направления, что приводило бы к преобладанию одного из изомеров, и полимер характеризуется статистическим набором изомерных структур.

Два примерно равных пика при 140,16 и 140,07 м.д. отвечают четвертичным атомам углерода фенильного цикла в изомерах I и II. По соотношению интенсивностей этих пиков тоже можно оценить содержание изомерных структур в цепи ПФХ, но вследствие гораздо меньшего расщепления (сравнительно с сигналами атомов C(2) и C(3)) эти оценки менее точны. То же самое можно сказать и о трех пиках (140,73; 140,62 и 140,51 м.д.), отвечающих четвертичным атомам углерода 2,2'-, 3,3'-, 2,3'- и 3,2'-мостиков.

Мы вернемся к обсуждению этих пиков несколько позже.

Влияние условий проведения реакции и природы реагентов на изомерный состав ПФХ. Изучение зависимости изомерного состава ПФХ от типа растворителя, в котором проводится реакция поликонденсации, показало, что растворитель оказывает незначительное, но вполне определенное влияние на соотношение изомеров. При проведении реакции в основных растворителях возрастает содержание изомера, которому отвечает пара «внешних» пиков при 154,98 и 152,86 м.д. (рисунок б), а когда реакция проводится в кислой среде, соотношение изомеров меняется на обратное: пара центральных пиков при 154,30 и 153,57 м.д. заметно больше, чем пара «внешних» пиков (рисунок, в).

Результаты определения изомерного состава образцов ПФХ-1, полученных в различных растворителях, следующие: *m*-крезол и хлороформ+этанол (10 : 1 по объему) — 50 : 50, хлороформ + уксусная кислота (10 : 1 по объему) — 45 : 55, хлороформ + бензойная кислота (17 : 1 по массе) — 46 : 54, N-метилпирролидон — 56 : 44, пиридин — 60 : 40.

Видно, что при переходе от основных растворителей к кислотным закономерно изменяется соотношение изомерных структур в ПФХ-1, но пределы этих изменений невелики и их не удается расширить дальнейшим увеличением кислотности или основности растворителя. По-видимому, реакционная способность двух типов аминогрупп в исходном 3,3', 4,4'-тетрааминодифениловом эфире и реакционная способность двух типов карбонилов в исходном *bis*-(α -дикетоне) весьма близка и поэтому влияние среды на направление реакции не столь значительно.

Влияние растворителя на соотношение изомеров в ПФХ-1 видно также при сопоставлении интенсивностей пиков при 140,16 и 140,07 м.д. (рисунок). В то же время три пика при 140,73; 140,62 и 140,51 м.д. для всех образцов ПФХ-1 независимо от условий их получения характеризуются соотношением площадей 1:2:1. Видимо, центральный пик отвечает (2,2'+3,3')-мостикам, а боковые пики — (2,3'+3,2')-мостикам. Тогда при соотношении изомеров 0,5:0,5 площади этих пиков должны соотноситься как 0,25:0,5:0,25; при соотношении изомеров 0,55:0,45 (или 0,45:0,55) вероятность образования (2,2'+3,3')-мостиков составит $(0,55^2 + 0,45^2) \approx 0,5$ и соотношение площадей пиков будет по-прежнему 0,25:0,5 : 0,25, т. е. при небольших отклонениях изомерного состава ПФХ-1 от статистического рассматриваемый сигнал должен оставаться неизменным, что и наблюдается в эксперименте.

Соотношение изомеров в ПФХ-2 и ПФХ-3 совпадает с найденным для образцов ПФХ-1, полученных в аналогичных условиях. Следовательно, изменение природы тетраамина (ПФХ-3) и *bis*-(α -дикетона) (ПФХ-2) не сказывается на ходе реакции поликонденсации. Кроме того, для модели 3, в которой одно из фенильных колец «мечено» в *n*-положении нитро-

группой, наблюдается соотношение изомеров, близкое к 0,5:0,5, и следовательно, модификация одного из реагентов не приводит к предпочтительному образованию какого-либо одного изомера. Интересно отметить, что для модели 3 соотношение изомеров может быть определено не только по сигналам атомов C(2) и C(3), но и по сигналу атомов C(6) хиноксалинового цикла, который расщепляется на четыре пика.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
15 XII 1977

Литература

1. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1179, 1977.
2. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 311.
3. S. O. Norris, J. K. Stille, Macromolecules, 9, 496, 1976.
4. С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спириня, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., B18, 803, 1976.
5. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Х. Р. Раубах, Авт. свид. 483409, 1974; Бюл. изобретений, 1975, № 33, 80.
7. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1453, 1967.
8. O. Hinsberg, F. König, Ber., 27, 2181, 1894.
9. W. Wrasidlo, J. M. Augl, Macromolecules, 3, 544, 1970.
10. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975, стр. 79.
11. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2237, 1973.

STUDY OF ISOMERISM IN POLYPHENYLQUINOXALINES BY THE NMR¹³ C METHOD

Urman Ya. G., Zabel'nikov N. S., Alekseeva S. G.,
Vorob'ev V. D., Slontim I. Ya.

Summary

Using the NMR ¹³C spectroscopy the isomerism in polyphenylquinoxalines has been found and the isomeric ratio has been quantitatively measured. It has been shown that the variation in the solvent, wherein polycondensation reaction takes place, permits to some extent vary the isomeric ratio (from 45 : 55 to 60 : 40).