

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1980

УДК 541(127+128+64)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

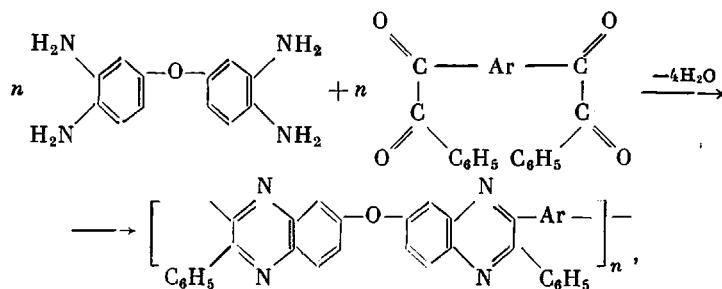
Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П.

На примере взаимодействия 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола с 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом кинетическим методом исследована реакция катализитической полигетероциклизации в хлороформе в присутствии различных доноров протонов. Рассмотрен механизм замыкания фенилхинооксалинового цикла, обуславливающий образование линейной и бездефектной структуры полимера в процессе синтеза.

Реакция полигетероциклизации, при помощи которой синтезируют многочисленные полигетероарилены, исследована еще очень мало.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей реакции образования полифенилхинооксалинов (ПФХ) в процессе их синтеза методом катализитической полигетероциклизации в хлороформе. ПФХ выделяются среди полигетероариленов наличием у них комплекса ценных свойств: уникального сочетания высоких термических характеристик с растворимостью, перерабатываемостью в циклизованном виде, высокими деформационно-прочностными характеристиками изделий и простотой синтеза, что делает их весьма перспективными в практическом отношении. Поэтому важно исследование процесса образования высокомолекулярных ПФХ для выяснения влияния условий синтеза и, в частности, катализа [1] на структурные и другие важнейшие свойства полимеров, в том числе на из разнозвездность [2].

Синтез ПФХ, основанный на взаимодействии бис-(α -дикетонов) с ароматическими бис-(ω -диаминами), протекающий в расплаве или в растворителе



является частным случаем неравновесной поликонденсации [3].

В начальной стадии взаимодействие мономеров протекает в суспензии, поскольку исходные соединения (особенно тетрамин) плохо растворимы в хлороформе, что приближает эту реакцию в межфазной поликонденсации; образующиеся олигомеры постепенно переходят в раствор, и дальнейший рост молекулярной массы ПФХ протекает в растворе. Как и в межфазной поликонденсации, «правило неэквивалентности функциональных групп» [4] проявляется здесь своеобразно: избыток тетрамина в реакционной среде не вызывает резкого падения молекулярной массы ПФХ (η_{sp} достигает 1,0–1,5 dl/g), а при избытке тетракетона (более 5 вес.%) образуется ПФХ с $\eta_{sp}=0,5 \text{ dl/g}$.

Обращает на себя внимание легкость, с которой протекает взаимодействие бис-(α -дикетонов) с ароматическими тетраминами в присутствии соединений, являющихся донорами протонов, например в *m*-крезоле или в бензиловом спирте, а также в нейтральных растворителях с добавками фенолов, спиртов, органических кислот и др. [5, 6], что позволяет сделать вывод о катализитическом характере данного процесса. Условием получения наиболее высокомолекулярных ПФХ является проведение синтеза с возможно более высокой концентрацией исходных реагентов (0,8–1,0 моль/л) при постепенном добавлении бис-(α -дикетона) к суспензии тетрамина в растворителе, содержащем донор протонов. Однако и в отсутствие доноров протонов, например при проведении реакции в хлороформе или в ДМАА, единственным продуктом реакции также является циклоценный полимер ПФХ, хотя в этом случае процесс протекает гораздо медленнее, требует нагревания и молекулярная масса образующихся ПФХ ниже, чем у полимеров, синтезированных в присутствии катализаторов [7].

Ни в одном случае не были выделены промежуточные нециклизованные продукты, содержащие в макроцепях азометиновые связи, что отличает ПФХ от большинства известных полигетероариленов, синтез которых всегда может быть осуществлен двухстадийно с получением и выделением на первой стадии нециклизованных преполимеров. Это весьма усложняет изучение данной реакции, так как исключает возможность использования уже разработанных методов исследования реакции полигетероциклизации. Тем не менее именно это обстоятельство, по-видимому, обуславливает завершенность процесса циклизации и образование практически бездефектных ПФХ-структур.

Изучение термодинамики синтеза полиг-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)], полученного реакцией 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола с 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом, показало, что термодинамический процесс разрешен в широком интервале температур (100–700 К), причем равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера во всей изученной области температур [8].

На примере взаимодействия указанных мономеров исследована кинетика этой реакции в хлороформе с использованием доноров протонов: *m*-крезола, метанола, бензойной и уксусной кислот, взятых в различных соотношениях. Скорость реакции оценивали вискозиметрическим методом, причем пробы отбирали лишь после того, как реакционная масса становилась гомогенной.

Опыты проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, трубкой для ввода аргона, помещенной в терmostатируемую ячейку ($25 \pm 0.1^\circ$), соединенную с ультратермостатом. Сначала в реакционный сосуд вносили смесь эквимольных количеств 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида (2,30 г, 0,01 моля) и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола (3,42 г, 0,01 моля) и сосуд терmostатировали в течение 15 мин, после чего добавляли 25 мл хлороформа, содержащего определенное количество донора протонов (2 или 4 моля на моль тетрамина). Пробы отбирали после превращения реакционной смеси в раствор пипеткой (2 мл), разбавляли 10–30 мл хлороформа и высаживали в ацетон; полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, спиртом и эфиром; сушили в вакууме при 100° ; $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Убелода в растворе *m*-крезола при 25° .

Среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_n и среднюю степень полимеризации X_n вычисляли для каждого образца, используя уравнение Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K(\bar{M}_n)^a \quad \text{и уравнение } \bar{M}_n = \frac{\bar{M}_w}{\left(1 + \frac{1+a}{2}\right) U}, \quad \text{где } U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \quad [9] \quad \text{и значение}$$

констант $K = 4,0 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,71$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,0$, определенные в работе [10]; $X_n =$

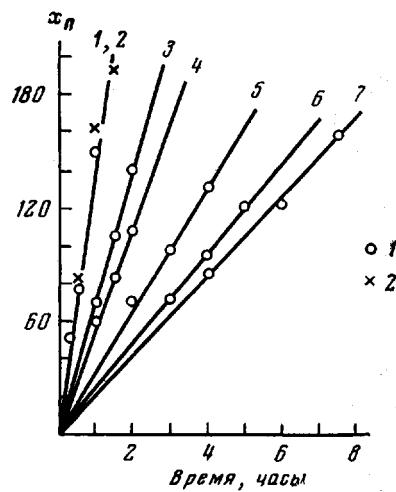


Рис. 1. Кинетические кривые реакции полигетероциклизации при осуществлении ее в хлороформе (3–7 в *m*-крезоле):

1, 2 — с 4 молями бензойной (1) и уксусной кислоты (2); 4, 5 — с 4 и 2 молями *m*-крезола; 6, 7 — с 2 и 4 молями метанола

$=2(M/M_0)$, где M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена. Это позволило получить кинетические данные из измерений характеристической вязкости проб ПФХ (рис. 1).

Зависимость \bar{X}_n от времени для полигетероциклизации с различными катализаторами на определенном отрезке времени (0,5–8 час) выражается прямой линией, что указывает на первый порядок реакции по отношению к каждому мономеру и на общий второй порядок. Следовательно, эта ступенчатая реакция, имеющая второй кинетический порядок, должна подчиняться выражению: $\bar{X}_n = c_0 k' t + 1$, где c_0 – начальная концентрация функциональных групп одного типа мономера, моль/л; t – время, мин; k' – константа скорости реакции, моль/л·мин.

Как видно из рис. 1, наблюдается очень быстрый рост степени полимеризации в течение первых 30 мин во всех опытах и особенно при использовании органических кислот. Это обстоятельство позволяет пользоваться константой скорости, определенной из полученных кинетических данных, лишь как сравнительной величиной, характеризующей процесс в целом, но не дает возможности судить об истинной скорости реакции образования ПФХ, поскольку при больших степенях конверсии эта реакция может осложняться диффузионными и другими процессами.

Во всех рассмотренных случаях рост молекулярной массы прекращается через 6–8 час после начала реакции, а при использовании бензойной и уксусной кислот – практически через 1 час. Следует отметить, что при использовании в качестве донора протонов метанола в большом избытке (13 молей) полимер быстро осаждается из раствора в набухшем состоянии (за 1–1,5 час), причем молекулярная масса полимера продолжает увеличиваться еще несколько часов.

Оказалось возможным полученные кинетические данные скоррелировать с активностью использованных в качестве катализаторов доноров протонов: с увеличением кислотности возрастает их катализитическая активность (табл. 1).

Таблица 1

Параметры ПФХ, синтезированных в хлороформе в присутствии различных доноров протонов при 25°

Донор протонов (добавка)	pK _a [11]	k' , л/моль·мин	$[\eta]$, дж/г (через 3 часа)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ (вычислено)
Бензойная кислота (4 моля)	4,17	6,25	1,10 *	3,8
Уксусная кислота (4 моля)	4,76	6,25	1,10 *	3,8
<i>m</i> -Крезол **	10,08	2,92	1,40	5,0
То же (4 моля)	10,08	2,50	1,20	4,2
То же (2 моля)	10,08	1,33	0,82	2,6
Метанол (2 моля)	15,5	1,00	0,68	2,0
То же (4 моля)	15,5	0,88	0,60	1,6

* $[\eta]$ образца, полученного через 1 час.

** Растворитель.

Из табл. 1 следует, что катализитическое действие бензойной и уксусной кислот оказалось практически одинаковым, несмотря на некоторое различие в их кислотности. Очевидно, катализитическая активность обеих кислот настолько велика и реакция образования ПФХ в их присутствии протекает так быстро, что примененный метод исследования не позволяет уловить разницу в их действии. В случае этих кислот также не отмечено различие в скорости реакции при использовании 1, 2, 3 и 4 молей кислоты на 1 моль тетрамина, в то время как при применении метанола и *m*-крезола скорость реакции и молекулярная масса образующегося ПФХ зависят от кислотности донора протонов и от его количества. Скорость реакции и молекулярная масса ПФХ выше при использовании *m*-крезола в качестве растворителя, чем при проведении реакции в хлороформе в присутствии 4 и тем более 2 молей *m*-крезола. Очевидно, это связано с тем, что *m*-крезол является не только донором протонов, но и хорошим растворителем для ПФХ.

В случае применения метанола наблюдается обратная закономерность: скорость реакции и молекулярная масса образующегося ПФХ несколько выше при проведении реакции в присутствии 2 молей метанола. Это, по-видимому, может быть объяснено тем, что метанол является осадителем для ПФХ и увеличение его содержания в реакционной массе ухудшает растворяющую способность последней; при использовании большого избытка метанола, как отмечалось выше, синтез ПФХ протекает гетерофазно.

Изучение свойств ПФХ, синтезированных в хлороформе в присутствии различных доноров протонов, показало, что по спектральным, термическим и механическим характеристикам они совершенно идентичны с полимерами, полученными в *m*-крезоле, что позволяет заключить об одинаковой структуре их макроцепей и одинаковом механизме их образования.

Таблица 2

Изменение $[\eta]$ ПФХ в *m*-крезоле после проведения деструктивных реакций

Деструктирующий агент	$[\eta]$, дл/г
Исходный ПФХ	1,28
Хлороформ + метанол (раствор)	1,23
[Хлороформ + метанол] + тетрамин (сuspензия)	1,29
[Хлороформ + метанол] + тетракетон (раствор)	1,29
Кипячение в воде (сuspензия)	1,26
Конц. H_2SO_4 (раствор)	1,30
Разбавленная (1 : 3) H_2SO_4 (сuspензия)	1,35

С целью обнаружения азометиновых связей, на которые указано в работах [5, 12], а также для выяснения возможности протекания других обменных превращений в процессе синтеза нами были исследованы следующие деструктивные реакции: действие на ПФХ кипящей воды, концентрированной и разбавленной H_2SO_4 , хлороформа в присутствии метанола, хлороформа в присутствии тетрамина или тетракетона при комнатной температуре в течение суток (с использованием 20 мл растворителя, 0,005 моля ПФХ и 0,001 моля тетрамина или тетракетона). Об отсутствии деструктивных превращений в полимере судили по вязкости его раствора в *m*-крезоле, которая практически оставалась неизменной (табл. 2); некоторое возрастание вязкости в разбавленной серной кислоте, по-видимому, может быть связано с дальнейшим протеканием реакции полигетероциклизации, поскольку H_2SO_4 также является донором протонов.

Следует также отметить, что ни в одном синтезе ПФХ мы не наблюдали гелеобразования, даже при максимально высоких концентрациях исходных реагентов (25% твердого вещества по весу) и длительном хранении реакционных растворов (1 год). Устойчивость ПФХ к высокотемпературному гидролизу, действию концентрированной и разбавленной серной кислоты свидетельствует об отсутствии в его структуре азометиновых связей, которые могли бы образоваться как за счет разветвлений, так и за счет незавершенности процесса циклизации при двухстадийном синтезе.

Поэтому предположение Харгенрозера [12] о наличии в ПФХ разветвлений типа шиффовых оснований кажется нам малоубедительным, так как это противоречит известным литературным данным о том, что образование оснований Шиффа протекает обычно при высоких температурах. Вполне возможно, что разветвления, гелеобразование и падение вязкости ПФХ, на которые указывают авторы работ [5, 12], могут быть связаны с наличием в исходном бис-(α -дикетоне) незначительных примесей с функциональностью больше или меньше четырех. Это кажется вполне вероят-

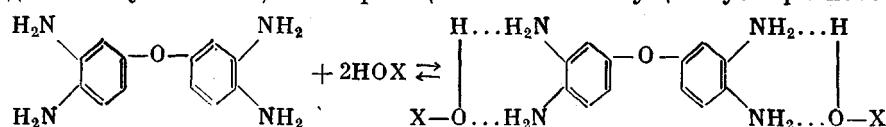
ным, если учесть, что применяемый в этих работах метод синтеза *бис*-(α -дикетонов) включает стадию ацилирования в присутствии AlCl_3 , которая приводит к образованию целевого продукта с трудноотделимыми примесями соединений неполного или избыточного ацилирования. Кроме того, окисление промежуточных дезоксибензоинов двуокисью селена, применяемое в этих работах, может протекать не полностью. При использовании нами в синтезах ПФХ *бис*-(α -дикетонов), полученных через *бис*-этинильные соединения, факторы, приводящие к гелеобразованию и деструкции, исключаются.

Рассматривая катализическое действие использованных доноров протонов, можно допустить, что они способны играть двойную роль: с одной стороны, взаимодействовать с аминогруппами тетрамина с превращением их в сопряженные кислоты, с другой стороны — реагировать с кетонными группами, превращая последние в сильные электрофильные катионы, которые в виде карбониевых ионов способны атаковать непосредственно нейтральную молекулу тетрамина за счет координации с неподеленной электронной парой атома азота.

Способность аминов образовывать комплексы с фенолами установлена авторами работы [13]. На то, что в условиях синтеза ПФХ также имеет место образование ассоциатов тетрамина с *m*-крезолом (и, очевидно, с другими донорами протонов), указывает повышение температуры реакционной среды на 2–3° при введении тетрамина в *m*-крезол; при введении в *m*-крезол тетракетона такого эффекта не наблюдается.

Попытки выделить комплекс тетрамина с *m*-крезолом после проведения их взаимодействия при комнатной температуре не увенчались успехом. Однако такой комплекс был получен либо при нагревании 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида в *m*-крезоле, либо при его кипячении в хлороформе в присутствии 2 или 4 молей *m*-крезола на 1 моль тетрамина. Во всех случаях был выделен продукт одинакового элементного состава, с т. пл. 105–107° и выходом, не превышающим 30% от теоретического. Найдено, %: С 70,00; 69,99; Н 6,65; 6,85; N 12,28; 12,27. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69,93; Н 6,77; N 12,55. При попытке перекристаллизации из хлороформа комплекс разлагался на исходные тетрамин и тетракетон.

Элементный состав данного соединения позволяет заключить, что в комплексообразовании с донором протонов участвуют только 2 моля *m*-крезола, а низкий выход и легкий его распад на исходные реагенты свидетельствуют о том, что в реакционной смеси существует равновесие



В присутствии указанного комплекса в хлороформе уже через 1 час был получен ПФХ с $[\eta] = 0,8 \text{ д.л./г.}$, что свидетельствует о его активности в реакции с 1,4-*bis*-(фенилглиоксалил)бензолом, которая обусловлена, по-видимому, установлением приведенного выше равновесия, благоприятствующего протеканию данного процесса.

В свете существующих представлений о реакциях аминов с карбонильными соединениями [14] полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы следующим образом: взаимодействие тетрамина с тетракетоном, катализируемое донором протонов, может протекать либо синхронно по обеим α -аминогруппам и α -дикарбонильным группам, либо ступенчато; в последнем случае образование связи между первой карбонильной и NH_2 -группой тетрамина обуславливает такую ориентацию соседних амино- и карбонильных групп, которая через переходное циклическое состояние приводит настолько быстро и однозначно к циклическому карбиноламину и после его дегидратации к ПФХ, что создает полное впе-

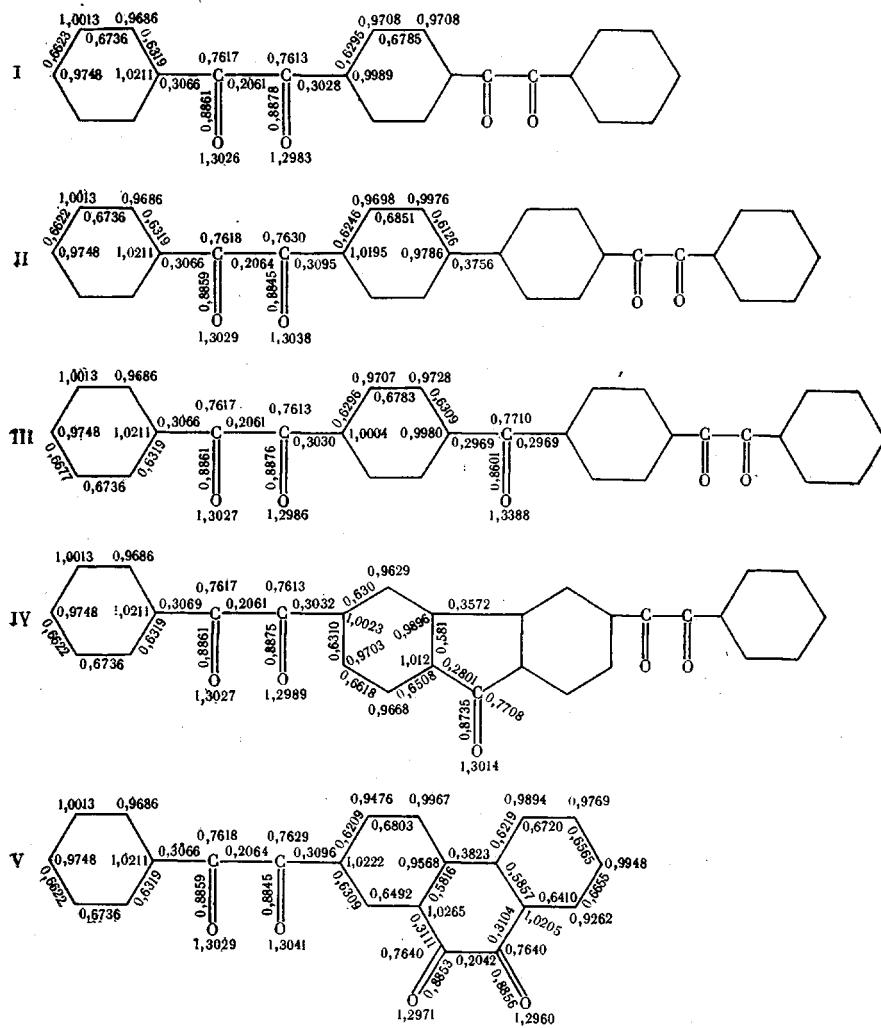
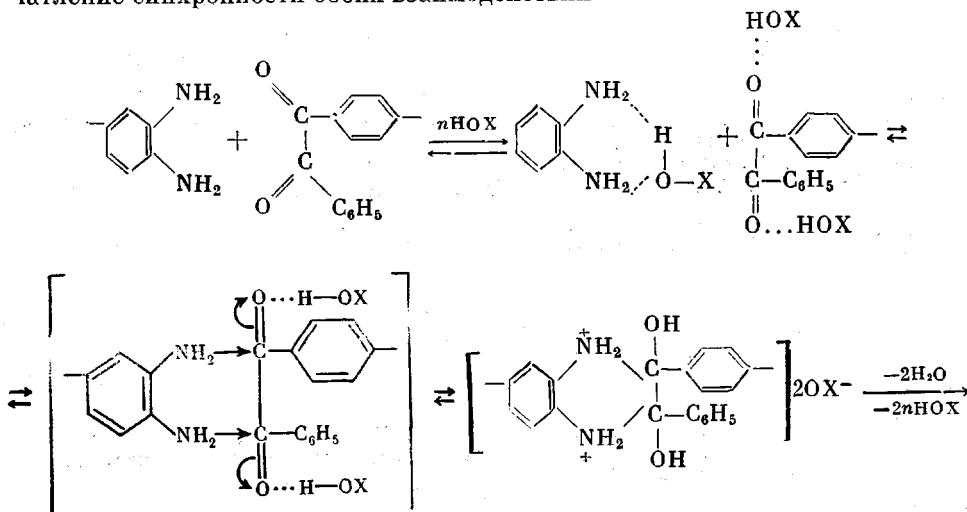
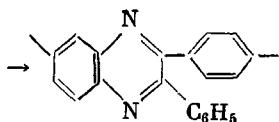


Рис. 2. Молекулярные диаграммы *bis*-(α -дикетонов):

I — 1,4-bis-(фенилглиоксалил)бензол; II — 4,4'-bis-(фенилглиоксалил)дифенил; III — 4,4'-bis-(фенилглиоксалил)бензофенон; IV — 3,6-bis-(фенилглиоксалил)флуоренон; V — 2-фенилглиоксалилфенантренхинон

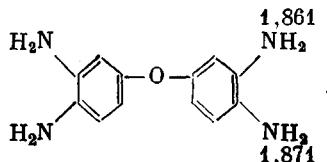
ЧАСТИЧНОЕ СИНХРОННОСТЬ ОБОИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ





Подтверждением высказанного соображения является линейность и бездефектность структуры ПФХ (отсутствие нециклизованных участков), отсутствие гелеобразования в процессе синтеза даже при условии высоких концентраций реагентов, а также невозможность осуществления этого процесса двухстадийно, с выделением промежуточного нециклизованного продукта, содержащего азометиновые связи,

Близкие значения нуклеофильности NH₂-групп в использованном тетрамине [15]



одинаковые электрофильности α -дикарбонильных групп (рис. 2) различных тетракетонов * и энергетический выигрыш при образовании новой ароматической системы являются благоприятными предпосылками для осуществления этого процесса, а также обусловливают разнозначность ПФХ в связи с равновероятностью образования двух пространственных изомеров (2,2'- и 3,3'-), что подтверждено в работе [16].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. V. V. Korschak, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 561, 1967.
2. B. B. Коршак, Разновненность полимеров, «Наука», 1977.
3. B. B. Коршак, С. В. Боноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1973.
4. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
5. G. L. Hagnauer, G. D. Mulligan, Macromolecules, 6, 477, 1973.
6. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Х. Раубах, Авт. свид. 483409, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 33.
7. W. Wrastidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
8. Н. В. Калякин, И. Б. Рабинович, В. П. Сапожников, Г. П. Камелева, Е. С. Кронгауз, B. B. Коршак, А. П. Травникова, Высокомолек. соед. B19, 457, 1977.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. Г. И. Тимофеева, С. А. Кроян, И. А. Ронова, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, B. B. Коршак, С-С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A21, 60, 1979.
11. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
12. P. M. Hergenrother, J. Appl. Polymer Sci., 18, 1779, 1974.
13. В. В. Тронов, Е. А. Круликовская, А. Г. Сухомлинова, Н. Д. Талий, Труды Томского гос. ун-та, 185, 1965, 1966.
14. L. Amoral, M. P. Bastos, J. Organ. Chem., 36, 3412, 1971.
15. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, B. B. Коршак, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 184, 95, 1969.
16. Я. Г. Урман, Н. С. Забельников, С. Г. Алексеева, В. Д. Воробьев, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A20, 2236, 1978.

* Авторы благодарят И. В. Станкевича и О. В. Томилина, выполнивших под руководством Д. А. Бочвара квантовохимические расчеты бис-(α -дикетонов) по методу МО ЛКАО в приближении Хюккеля.

KINETICS AND MECHANISM OF POLYPHENYLQUINOXALINES
FORMATION

Korshak V. V., Krongauz Ye. S., Travnikova A. P.

Summary

The catalytic polyheterocyclization in chloroform in the presence of various donors of protons has been studied by kinetic method for the interaction of 1,4-bis-(phenylglyoxalyl)benzene with 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyloxide as an example. The mechanism of the phenylquinoxaline ring closure resulting in the formation of linear and zero defects polymer structure during the synthesis was discussed.
