

УДК 541.64:543.544

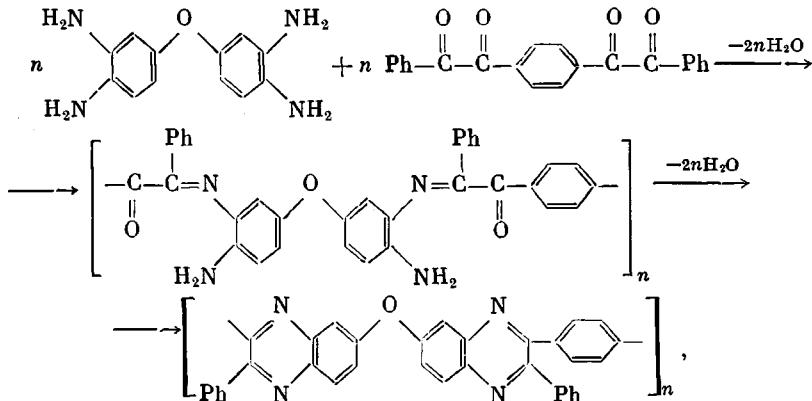
**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ МЕТОДОМ
ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Кузасев А. И., Коршак В. В., Кронгауз Е. С.,
Миронцева Г. А., Травникова А. П.*

На примере взаимодействия 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида с бензилом и *o*-фенилendiамина с 1,4-*bis*-(фенилглиоксалил)бензолом методом гель-проникающей хроматографии исследованы реакции гетероциклизации, моделирующие образование полифенилхинооксалинов. Показано, что при проведении указанных реакций в хлороформе в присутствии метанола они завершаются за несколько минут с количественным выходом фенилхинооксалиновых продуктов. В растворе в ТГФ в отсутствие метанола скорость процесса замедляется на 5–6 порядков, при этом не достигается 100%-ной циклизации и в продуктах реакции наряду с фенилхинооксалинами содержатся «дефектные» нециклизованные соединения. Обсужден механизм реакции гетероциклизации.

При гель-хроматографическом исследовании зависимости удерживающих объемов олигомеров установлено [1], что в отсутствие адсорбционных эффектов учет взаимодействия функциональных групп олигомеров с элюентом позволяет получить универсальную зависимость между величиной объема удерживания и размером молекулы, выраженным через эффективную длину цепи L_{eff} . Величина L_{eff} может быть вычислена исходя из химического строения олигомерной цепи и литературных данных о длинах связей и валентных углах. Наличие такой универсальной зависимости открывает широкие возможности при идентификации олигомерных молекул, образующихся на начальных стадиях процесса, а также «дефектных» макромолекул – продуктов побочных реакций. В таком аспекте метод ГПХ можно рассматривать не только как абсолютный метод определения параметров ММР [2], но и как хроматоскопический метод исследования процессов образования полимеров.

Представлялось интересным использовать разработанный подход для исследования реакции полигетероциклизации *bis*-(*o*-диаминов) с *bis*-(α -дикетонами)



приводящей к образованию высокомолекулярных полифенилхинооксалинов в растворе в хлороформе в присутствии протонодонорных соединений [3].

В случае указанной реакции научный и практический интерес представляют два момента. Во-первых, неясно, ступенчато или синхронно протекает взаимодействие функциональных групп мономеров. Во-вторых, практический интерес представляет

вопрос о разновидности полифенилхиноксалинов за счет возможного образования азометиновых связей в гипотетических промежуточных (нециклизованных) продуктах, которые в дальнейшем могут быть ответственны за протекание реакций, ведущих к разветвлению макромолекулярных цепей [4].

Ранее при исследовании реакции образования полифенилхиноксалинов в растворе в хлороформе с протонодонорными добавками было показано, что побочные реакции в этих условиях не протекают и разветвленные структуры практически не образуются [3]. Интересно, однако, было выяснить, при каких условиях становятся заметными побочные процессы, и охарактеризовать образующиеся при этом продукты.

Настоящая работа посвящена гель-хроматографическому исследованию кинетики и продуктов реакций, моделирующих синтез полифенилхиноксалинов, в системах *o*-фенилендиамин — бензил, *o*-фенилендиамин — 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензол и бензил — 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксид в растворе в хлороформе и в ТГФ в присутствии и в отсутствие метанола.

Реагенты готовили по описанной методике [3], ТГФ выдерживали и перегоняли над КОН. Реакцию проводили при комнатной температуре (293 К) в хлороформе и в ТГФ с добавками метанола (10% от объема растворителя) и в ТГФ без метанола. Из реакционного раствора через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали на хроматографе.

Гель-хроматографические измерения проводили на приборе ГПХ-200 фирмы «Уотерс» с тремя стирогелевыми колонками при 298 К. Методики по интерпретации хроматограмм и расчету эффективных размеров молекул описаны в работе [1].

Идентификация продуктов реакции. В табл. 1 приведены хроматографические параметры удерживания и эффективные размеры молекул, вычисленные на основе химического строения и значений длин связей и определенные из гель-хроматограмм с использованием полученной в работе [1] зависимости между объемом удерживания V_R и логарифмом эффективного размера $L_{\text{эфф}}$

$$V_R = 30,74 - 7,12 \lg L_{\text{эфф}}, \quad (1)$$

представленной на рис. 1 в виде прямой линии. Можно отметить при этом хорошую сходимость у изучаемых систем с ранее найденной зависимостью, что позволяет в дальнейшем пользоваться ею для идентификации образующихся целевых и побочных продуктов реакции.

Однако приведенная зависимость не может считаться универсальной, поскольку величины эффективных размеров молекул будут пропорциональны их объемам только при сохранении постоянства площади их поперечного сечения. В противном случае необходимо вводить соответствующие поправки на изменение сечения молекул. Поэтому представлялось также целесообразным использовать в качестве характеристики размеров молекул их ван-дер-ваальсовы объемы V_i , которые легко рассчитать из инкрементов объемов атомов с учетом типа образованных химических связей на основании лит. данных [5, 6].

Ранее нами были рассчитаны величины V_i для олигомеров стирола и с учетом полученной калибровки [2] построена зависимость между величинами объемов удерживания V_R и логарифмами их объемов, представленная на рис. 2 и описываемая уравнением

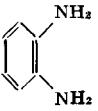
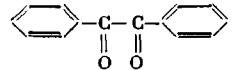
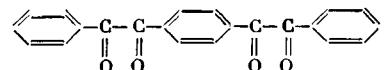
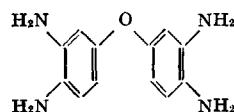
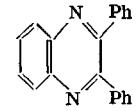
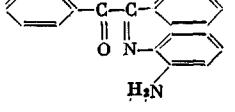
$$V_R = 39,65 - 6,95 \lg V_i \quad (2)$$

Сравнение вычисленных объемов для целого ряда индивидуальных низко- и высокомолекулярных соединений, описанных в работе [1], с величинами, определенными по уравнению (2), показывает универсальный характер установленной закономерности. Как видно из рис. 2, выбранные в настоящей работе соединения также хорошо укладываются на приведенную зависимость. При этом, как видно из табл. 1, отклонения с учетом эффектов сольватации по размерам молекул, найденным на основании зависимости (2) и рассчитанным исходя из атомных инкрементов, не превышают 10%.

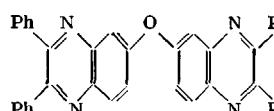
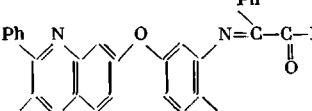
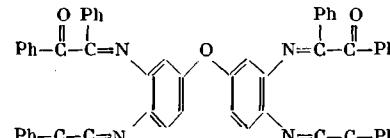
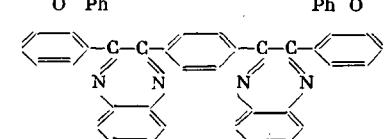
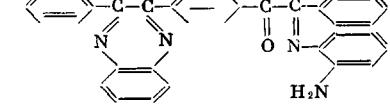
На рис. 3 приведены гель-хроматограммы исходных веществ, а в табл. 1 представлены молекулярные характеристики и параметры элюирования целевых и побочных продуктов, образующихся при взаимодействии ами-

Таблица 1

Молекулярные размеры исходных соединений и продуктов реакции

Соединение, №	Формула	<i>M</i>	<i>V_R</i> , счет	<i>V_i</i> , Å ³	<i>V_i^C</i> , Å ³	<i>V_i^P</i> , Å ³	ΔV , % *	<i>L_{ЭФ}</i> , Å	<i>L_{ЭФ}^C</i> , Å	<i>L_{ЭФ}^P</i> , Å	ΔL , % *
1	CHCl ₃	119,4	24,25	73,7	151,7	154	1,6	4,70	7,90	8,3	4,8
2		108,1	23,90 23,05	111,4	189,2 267,0	186,2 252,0	-4,7 -6,0	6,77	9,42	9,42 12,09	-1,3 -0,8
3		210,2	23,5	200,1	277,9	230	13,0	11,88	-	11,45	-7,0
4		342,0	21,70	312	389,8	389	-0,2	20,20	-	19,4	-4,1
5		230	21,40	218	452,8	432	-4,6	13,34	19,54	20,9	6,5
6		282,4	23,10	276,8	-	248	-11,6	12,80	-	12,2	-4,9
7		300,4	21,75	294,2	372	382	2,6	14,01	17,51	18,8	6,9

Продолжение таблицы 1

Соединение, №	Формула	<i>M</i>	<i>V_R</i> , счет	<i>V_i</i> , Å ³	<i>V_i^C</i> , Å ³	<i>V_i^P</i> , Å ³	$\Delta V, \% *$	<i>L_{эф}</i> , Å	<i>L_{эф}^C</i> , Å	<i>L_{эф}^P</i> , Å	$\Delta L, \% *$
8		578,7	20,95	559,6	—	505	-10,8	24,72	—	24,3	-1,7
9		596,7	20,00	577,0	654,7	670	2,2	30,83	33,93	33,1	-2,5
10		989,1	19,20	959,6	—	912	-5,1	36,94	43,14	42,7	-1,0
11		486,3	21,3	501,7	—	460	-8,1	20,24	—	21,6	6,4
12		504,3	20,50	519,0	596,8	580	-2,8	26,0	28,85	28,2	-2,3

$$* \Delta V = \frac{V_i^P - V_i(V_i^C)}{V_i^P} \cdot 100; \quad \Delta L = \frac{L_{\text{эф}}^P - L_{\text{эф}}(L_{\text{эф}}^C)}{L_{\text{эф}}^P} \cdot 100.$$

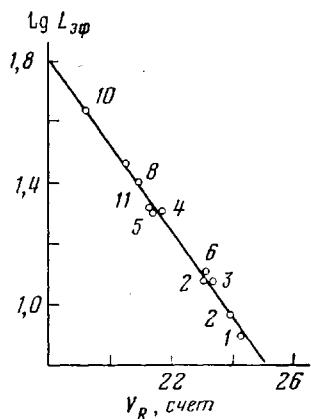


Рис. 1

Рис. 1. Универсальная зависимость между объемом удерживания и логарифмом эффективной длины цепи. Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1

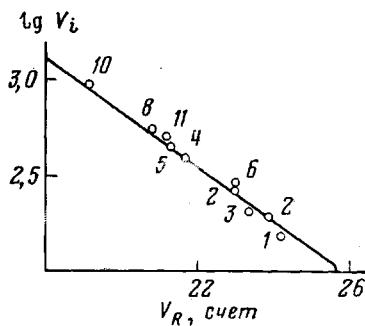


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость между объемом удерживания и ван-дер-ваальсовым объемом для соединений, приведенных в табл. 1

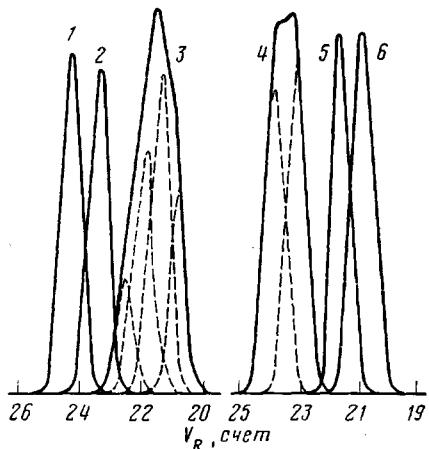


Рис. 3

Рис. 3. Гель-хроматограммы хлороформа (1), бензила (2), 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида (3), о-фенилендиамина (4), 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола (5) и бис-(2,3-дифенилхиноксалил-6)-оксида (6)

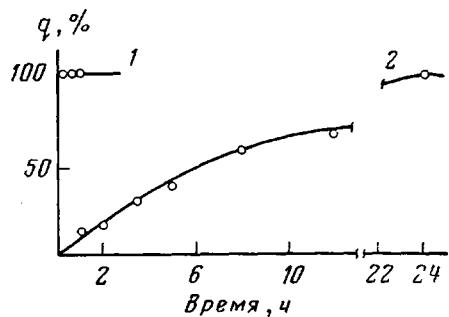


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика накопления продукта взаимодействия бензила и о-фенилендиамина в хлороформе (1) и о-фенилендиамина с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом в ТГФ (2) при стехиометрическом соотношении реагентов в присутствии метанола (q — конверсия)

но- и кетогрупп мономеров. Подробно условия их образования будут рассмотрены при обсуждении полученных результатов по всем исследованным системам.

Система о-фенилендиамин — бензил. При проведении реакции взаимодействия эквимольных количеств о-фенилендиамина и бензила в растворе в хлороформе в присутствии метанола при 293 К она завершается количественно с образованием 2,3-дифенилхиноксалина в течение 10 мин (рис. 4).

Сравнение хроматограммы продукта реакции с таковой для предварительно синтезированного и очищенного от растворителя 2,3-дифенилхиноксалина (рис. 5, кривые 1 и 3) показывает идентичность пиков с объемом удерживания 23,1 счета (пик $V_R=24,25$ счета на кривой 3 относится к хлороформу), что свидетельствует о количественном протекании реакции циклизации в указанных условиях без образования побочных продуктов в соответствии с выводами работы [3].

Это же взаимодействие в растворе в ТГФ в присутствии метанола протекает медленнее. Однако уже через 1 ч выход 2,3-дифенилхиноксалина достигает 99%. При этом в реакционной системе обнаружена примесь в количестве 1% с объемом удерживания 21,75 счета, которой может быть приписана структура продукта 7 (табл. 1). Его молекула имеет несколько больший размер по сравнению с молекулой 2,3-дифенилхиноксалина за счет сольватации ТГФ, образующего водородную связь с непрореагировавшей аминогруппой. В результате объем удерживания продукта 7 смещается в область меньших значений V_r , что позволяет определить его количество в реакционной смеси, исходя из соотношения высот хроматографических пиков (рис. 5, кривая 2).

При ГПХ-исследовании данной системы (рис. 3, табл. 1) не представляется возможным разделить исходные продукты от конечного в силу близости их величин удерживания и поэтому не удается наблюдать кинетику накопления продуктов реакции. Тем не менее обнаружить присутствие побочного продукта, характеризующего незавершенность реакции циклизации, можно.

Система бензил — 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксид. На рис. 6 представлены гель-хроматограммы *bis*-(2,3-дифенилхиноксалил-6)оксида и других (гипотетических) продуктов взаимодействия бензила с 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом в хлороформе и в ТГФ, из которых видно, что при эквимольном соотношении исходных реагентов их взаимодействие в хлороформе в присутствии метанола за 1 ч приводит к образованию целевого продукта — *bis*-(2,3-дифенилхиноксалил-6)оксида с количественным выходом (рис. 6, кривые 1, 2, табл. 1, продукт 8).

При проведении реакции в ТГФ с метанолом через 2 ч в реакционной смеси наряду с целевым продуктом появляется до 5% примеси с объемом удерживания 20,0 счета, которая идентифицирована как продукт неполной циклизации, содержащий свободные кето- и аминогруппы (табл. 1, продукт 9). Через 24 ч указанная примесь практически исчезает (менее 0,5%). Аналогичная картина наблюдается при проведении реакции с избытком бензила: через 24 ч основным продуктом реакции является *bis*-(2,3-дифенилхиноксалил-6)оксид, содержащий до 1% продукта 9 (рис. 6, кривая 3). Кроме того, на хроматограмме обнаруживается оставшееся количество непрореагировавшего бензила с объемом удерживания 23,35 счета.

При проведении реакции в ТГФ в отсутствие метанола через 24 ч в реакционной смеси содержатся бензил, тетрамин, целевой продукт и побочные продукты 9, 10 (рис. 6, кривая 4; табл. 1). Продукт 10 с объемом элюирования 19,2 счета представляет собой соединение, образующееся в результате взаимодействия четырех молекул бензила с одной молекулой 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида. Его содержание достигает 2% при общей конверсии, равной 40% (считая на исходные мономеры); продукт 9 в этих условиях образуется в количестве до 10%.

Для доказательства строения продукта 10, который можно рассматривать как тетрафункциональный спивающий агент, мы считали целесообразным проверить его действие в системе *bis*-(α -диамин) — *bis*-(α -дикетон) в хлороформе, приводящей к образованию высокомолекулярных растворимых полифенилхиноксалинов. Действительно, добавление реакционной смеси, содержащей продукт 10, в указанную систему (в количестве до 30% от веса последней) приводит к образованию высокомолекулярного полимера ($[\eta]=0,5$ дл/г), который теряет растворимость уже через 1 сут в отличие от обычных полифенилхиноксалинов, сохраняющих растворимость сколь угодно долго.

Система α -фенилендиамин — 1,4-*bis*-(фенилглиоксалил)бензол. Эта система оказалась наиболее удобной с точки зрения использования ГПХ-метода для идентификации и разделения продуктов реакции и мономеров: диамин проявляется в виде двойного пика с $V_r=23-24$ счета, непрореагировавший тетракетон элюируется в виде плеча к основному продукту и имеет величину $V_r=21,7$ счета, отличную от величины удерживания целевого продукта 11. Это позволяет количественно определить содержание

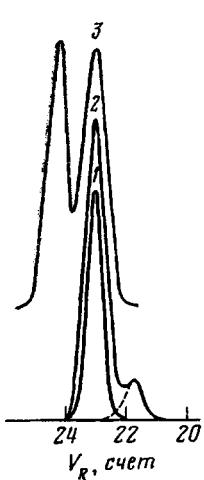


Рис. 5

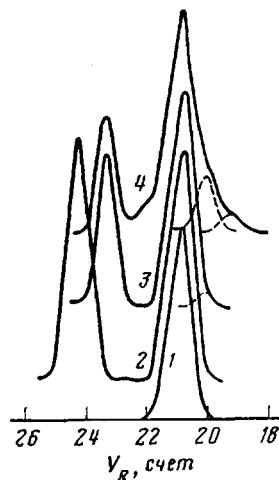


Рис. 6

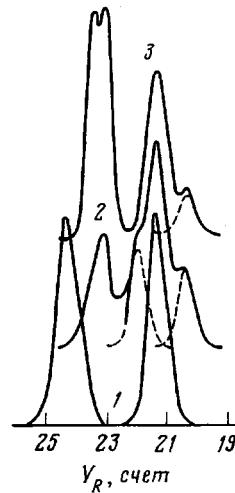


Рис. 7

Рис. 5. Гель-хроматограммы 2,3-дифенилхиноксалина (1) и продуктов взаимодействия о-фенилендиамина с бензилом в ТГФ (2) и в хлороформе (3)

Рис. 6. Гель-хроматограммы бис-(2,3-дифенилхиноксалил-6)оксида (1) и продуктов взаимодействия бензила с 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом в хлороформе (2) и в ТГФ (3); ТГФ без метанола (4)

Рис. 7. Гель-хроматограммы продуктов взаимодействия о-фенилендиамина с 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензолом в смеси хлороформ - метанол (1) и в ТГФ при эквимольном соотношении реагентов (2) и с избытком диамина (3)

каждого компонента в реакционной смеси (рис. 7, кривая 2), причем в ней кроме целевого продукта и исходных реагентов содержится только один побочный продукт 12 с объемом удерживания 20,5 счета (табл. 1).

Следует отметить, что, как и в предыдущих случаях, при проведении указанного взаимодействия в хлороформе с метанолом (эквимольное соотношение реагентов, 293 К) через 1 ч достигается 100%-ная конверсия и количественное образование целевого продукта 11 (рис. 7, кривая 1). Второй пик с $V_R=24,25$ счета соответствует хлороформу.

В ТГФ без метанола при 298 К наряду с целевым продуктом, элюирующимся при 21,3 счета, в продуктах реакции обнаружено значительное количество побочного продукта 12, имеющего $V_R=20,5$ счета (табл. 1; рис. 7, кривые 2, 3). В этом случае процесс настолько замедляется, что 100%-ная конверсия достигается только через неделю. С введением в реакционную систему метанола реакция значительно ускоряется и завершается через 1 сут. Однако в обоих случаях наряду с целевым продуктом в реакционной смеси содержится значительное количество побочного продукта. Его содержание максимально в начале реакции (36% в пересчете на основной продукт), но по мере протекания процесса убывает до 10–14%.

Установлено, что количество побочного продукта практически не зависит от исходного соотношения мономеров, а также от наличия метанола в данной системе (табл. 2).

Полученные данные позволяют сделать важные выводы о механизме реакции катализитической гетероциклизации о-диаминов с α -дикетонами. Однозначно можно заключить, что процесс протекает ступенчато, путем последовательных актов взаимодействия амино- и кетогрупп. Метанол выполняет роль катализатора циклизации, по-видимому, за счет повышения электрофильтности карбонильных углеродов и превращения их в сильные карбониевые ионы, что облегчает их атаку NH_2 -групп о-диамина. В благоприятных условиях (хлороформ – метанол) взаимодействие обеих о-аминогрупп с α -дикетоном протекает настолько быстро и однозначно, что исключает возможность образования конечных нециклических продуктов и создает впечатление их синхронного реагирования.

ТГФ, напротив, является неблагоприятным растворителем для исследованных реакций, так как образует с аминогруппами мономера доста-

Таблица 2

Глубина превращения и содержание продукта 12 при взаимодействии
о-фенилендиамина с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензилом при 293 К в ТГФ

[ОФДА] [ФГБ]	Время, ч	Конвер- сия, %	Продукт 12 *%	[ОФДА] [ФГБ]	Время, ч	Конвер- сия, %	Продукт 12 *%
1,0	24	100	9,1	2,7	2	75	35,8
1,0 **	24	100	12,5	3,7 **	8	95	16,0
2,0	1	65	27,0	4,1	0,5	50	19,3
2,0 **	2	72	26,0	11,6	0,2	28,5	22,9
2,0 **	17	98	14,5	11,6	10,0	-	31,3
2,7	1	68	26,7	11,6	168	100	12,0

* Продукт 12 см. табл. 1.

** С добавкой метанола.

точно прочные сольватные комплексы, затрудняющие их взаимодействие с α -дикетоном и препятствующие количественному протеканию циклизации.

Несмотря на отсутствие кинетических данных для реакции в системе хлороформ — метанол, оказалось возможным с точностью до первого порядка провести сравнение ее скорости со скоростью реакции в среде ТГФ — метанол.

На рис. 4 представлена кинетика накопления продуктов реакции в обеих системах при стехиометрическом соотношении реагентов (кривые 1 и 2). Из сравнения времен полупревращения мономеров вытекает, что скорость взаимодействия амино- и кетогрупп в хлороформе в 10^5 — 10^6 раз выше таковой в ТГФ.

Проведенные исследования показывают, что ГПХ можно использовать как хроматоскопический метод изучения строения высокомолекулярных соединений, позволяющий тонко анализировать продукты реакции. Это открывает новые возможности для изучения механизмов процессов образования полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.
2. Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
3. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1450.
4. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1976.
5. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, 558 с.
6. Слонимский Г. А., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.

Отделение Института
химической физики
АН СССР
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
22.IX.1981

STUDY OF THE FORMATION OF POLYPHENYLQUINOXALINES

BY GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD

Kuznetsov A. I., Korshak V. V., Krongauz Ye. S.,
Mirontseva G. A., Travnikova A. P.

Summary

The heterocyclization reactions simulating the formation of polyphenylquinoxalines have been studied by GPC method for the interaction of 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl-oxide with benzyl and of o-phenylenediamine with 1,4-bis-(phenylglyoxalyl)benzene. In chloroform in the presence of methanol these reactions are shown to be completed during several minutes with the quantitative yield of phenylquinoxaline products. In THF solution without methanol the process is retarded in 10^5 — 10^6 times, the 100% cyclization is not attained and in the products besides phenylquinoxalines the «defect» non-cyclized compounds are present. The mechanism of the heterocyclization reaction is discussed.